

Série A, n° ~~4874~~

N° d'ordre :

Inscrit aux archives originales
du Centre de Documentation
C.N.R.S. sous le N°

A 0 4 0 7 4

609

THÈSE

PRESENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Françoise LAHMANI née ANTOINE

ISOMERISATION PHOTOCHEMIQUE DE LA PYRAZINE
ET DE LA PYRIMIDINE EN PHASE GAZEUSE.

Soutenues le 1970 devant la Commission d'examen

MM. M. MAGAT

Président.

Mlle JOSIEN

Mr. LEVISALLES

Mr. DURUP

} Examineurs.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551501_0040



Série A, n° 4074

N° d'ordre :

THÈSE

PRESENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Françoise LAHMANI

ISOMERISATION PHOTOCHIMIQUE DE LA PYRAZINE
ET DE LA PYRIMIDINE EN PHASE GAZEUSE.

Soutenues le

devant la Commission d'examen

MM. M. MAGAT

Président.

Mlle JOSIEN

Mr. LEVISALLES

Mr. DURUP

} Examineurs.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physico-chimie des Rayonnements sous la direction de Monsieur M. Magat qui m'en a proposé le sujet, a orienté mes recherches et en a suivi de près le développement. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il m'a témoigné.

Je dois beaucoup à Mademoiselle Ivanoff, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui m'a guidée par ses nombreux conseils et a coopéré personnellement à la réalisation de ce travail. Je voudrais l'assurer de toute ma gratitude.

Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur J.F. Delouis, qui par son ingéniosité, sa minutie, sa gentillesse m'a apporté une aide efficace.

Je remercie aussi tous les chercheurs et techniciens du laboratoire et plus particulièrement Madame Ambroise qui m'ont fait bénéficier de leur amical concours.

S O M M A I R E

INTRODUCTION.....	I
CHAPITRE I - ISOMERISATION PHOTOCHEMIE DES COMPOSES BENZENIQUES ET HETEROCYCLIQUES.....	1
I - DESCRIPTION DES REACTIONS PHOTOCHEMIQUES	1
A) Photoisomérisation des dérivés alkylés du benzène	1
B) Photoisomérisation du benzène et de l'hexafluoro- benzène	3
a) Benzène	3
1) Benzène excité à l'état $^1B_{2u}$	4
2) Benzène excité dans les états électroni- ques supérieurs $^1B_{1u}$ et $^1E_{1u}$	5
b) Hexafluorobenzène.....	6
C) Réactions de photoaddition du benzène.....	8
a) Photoaddition en position 1,3	8
b) Photoaddition en position 1,4	9
D) Photoisomérisation des hétérocycles à 5 atomes 9	
a) Indazoles et Pyrazoles	9
b) Arylthiophènes	10
c) Diphenylisoxazole	11
II - INTERPRETATION THEORIQUE	12
III- IMPLICATIONS PHOTOPHYSIQUES	16

CHAPITRE II - ETATS ELECTRONIQUES DE LA PYRAZINE ET DE LA PYRIMIDINE	22
I - DESCRIPTION THEORIQUE.....	22
A) Orbitales moléculaires.....	23
B) Etats électroniques et règles de sélection.	25
C) Couplage Spin Orbite	29
D) Calculs récents.....	31
II - TRAVAUX EXPERIMENTAUX.....	33
A) Spectre d'absorption.....	33
B) Spectre d'émission	34
CHAPITRE III - ETUDE QUALITATIVE DE LA PHOTOISOMERISATION à 253,7 nm DE QUELQUES DIAZINES EN PHASE GAZEUSE	39
I - CONDITIONS EXPERIMENTALES	39
II - PYRAZINE	42
A) Mise en évidence de la formation de Pyrimidine	44
B) Formation de Polymère	46
III - DERIVES METHYLES DE LA PYRAZINE	48
A) 2- Méthylpyrazine	48
B) Diméthylpyrazine	51
1) 2,5-diméthylpyrazine	51
2) 2,6-diméthylpyrazine.....	52
IV - PYRIMIDINE	53
V - CONCLUSION	54

CHAPITRE IV - ETUDE QUANTITATIVE DE LA PHOTCISOMERISATION DES DIAZINES.....	60
I - PARTIE EXPERIMENTALE	60
II- RESULTATS	65
A) Rendements quantiques d'isomérisation et de disparition de la pyrazine et de la pyrimi- dine irradiées en phase gazeuse à 253,7 nm...	65
B) Effet de la variation de l'énergie d'excitation	71
C) Effet de l'addition de gaz étrangers.....	75
1°) Effet de l'addition de gaz étrangers sur le rendement quantique d'isomérisation.....	75
a) à 253,7 nm	75
b) à $\lambda > 300$ nm	79
2°) Effet de l'addition de gaz étrangers sur le rendement quantique de disparition de la pyrazine	79
a) à 253,7 nm	81
b) à $\lambda > 300$ nm	83
CHAPITRE V - ISOMERISATION THERMIQUE DE LA PYRAZINE.....	86
I - CONDITIONS EXPERIMENTALES	86
II - RESULTATS	87
1°) Pyrolyse sous hélium	89
2°) Pyrolyse sous faible pression	90
III - DISCUSSION.....	91

CHAPITRE VI - ETUDE DE LA LUMINESCENCE DE LA PYRAZINE EN PHASE GAZEUSE	97
I - METHODES EXPERIMENTALES	99
II - RESULTATS	104
A) Rendement quantique de luminescence.....	104
B) Etude de la luminescence de la pyrazine en phase gazeuse en fonction de la longueur d'onde d'excitation.....	108
C) Etude de la luminescence de la pyrazine en phase gazeuse en fonction de la pression ..	110
1°) Excitation à 313 nm	110
2°) Excitation à 258 nm	113
3°) Discussion de l'effet de la pression sous la luminescence de la pyrazine...	115
CHAPITRE VII - DISCUSSION	125
I - SYNTHESE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	125
II - EXCITATION AU NIVEAU $S_{\pi\pi}^*$ ($^1B_{2u}$).....	126
A) Remarques préliminaires	127
B) Schéma cinétique	129
C) Valeurs expérimentales des constantes de vitesse	134
III - EXCITATION AU NIVEAU $S_{n\pi}^*$ ($^1B_{3u}$)	138
IV - NATURE DE I	143
A) I est un état excité de la pyrazine non ac- cessible par absorption directe de la lumière	143
B) I est l'état fondamental excité en vibration	146
C) I est une nouvelle espèce chimique instable	147
CONCLUSION.....	151

INTRODUCTION

La photochimie des composés benzéniques a pris ces dernières années une ampleur particulière. Ceci est dû à la découverte de réactions d'isomérisation qui sont induites dans le noyau benzénique par le rayonnement ultra-violet. Ces réactions se traduisent par un déplacement intramoléculaire d'atomes dans le cycle et ont été observées en premier lieu pour les dérivés alkylés du benzène. L'intérêt qu'elles ont suscité s'explique par le fait qu'elles pouvaient apporter - une réponse à un des problèmes fondamentaux de la photochimie, qui est de savoir par quels processus la molécule excitée perd son énergie. En effet dans le cas où la molécule finale ayant subi le réarrangement est identique à la molécule de départ, ces réactions peuvent rendre compte de la dégradation d'une partie de l'énergie emmagasinée par la molécule qui échappe à la détection.

Le choix des hétérocycles à 2 atomes d'azote : la pyrazine (I) la pyrimidine (II) et la pyridazine (III) semblait particulièrement favorable pour une étude des photodéplacements d'atome dans un noyau aromatique



(I)



(II)



(III)

Ces trois isomères sont des composés distincts qui peuvent être séparés et identifiés facilement.

De plus ces molécules sont isoélectroniques au benzène. La présence d'azote dans le cycle introduit d'une part des perturbations aux niveaux $\pi \pi^*$ du benzène et d'autre part des états électroniques $n \pi^*$ de type fondamentalement différents. Ceci se traduit dans le spectre électronique par l'apparition de transitions nouvelles. On pouvait ainsi espérer que la mise en évidence de la transposition d'atomes dans les hétérocycles

pourrait apporter des renseignements pour la compréhension de ces réactions dans le cas du benzène lui-même.

Dans l'exposé de notre étude de la photoisomérisation des diazines, nous avons adopté le plan suivant :

- Nous décrivons dans le chapitre I les principaux travaux concernant l'étude des réactions de photoisomérisation pour les composés benzéniques et hétérocycliques et les interprétations théorique et photophysique auxquelles elles ont conduit.
- L'étude d'une réaction photochimique nécessite la connaissance des états électroniques mis en jeu et des processus photophysiques de dissipation de l'énergie autres que les réactions chimiques. Nous exposons dans le chapitre II les données théoriques et expérimentales concernant la spectroscopie de la pyrazine et de la pyrimidine.
- Le chapitre III est consacré à la mise en évidence des réactions de photoisomérisation pour la pyrazine, la pyrimidine et certains de leurs dérivés alkylés en phase gazeuse.
- Toute information sur la variation de rendements quantiques en fonction de la longueur d'onde d'irradiation, l'intensité, la température, la pression apporte des renseignements sur le mécanisme de la réaction. Ces aspects cinétiques font l'objet du chapitre IV.
- Ceci nous a conduit à étudier parallèlement la décomposition thermique de la pyrazine. Ces résultats sont exposés au chapitre V.
- Le chapitre VI est consacré à l'étude de la luminescence de la pyrazine en phase gazeuse.
- Enfin, l'ensemble des résultats est discuté dans le chapitre VII

C H A P I T R E I

ISOMERISATION PHOTOCHIMIQUE DES COMPOSES BENZENIQUES ET HETEROCYCLIQUES.

INTRODUCTION

La mise en évidence de réactions de réarrangement et de réactions d'addition qui ont lieu lorsque le noyau benzénique est irradié par la lumière ultra-violette a ravivé l'intérêt pour la photochimie des composés aromatiques. Ces réactions sont d'autant plus spectaculaires qu'elles sont sans précédent dans les réactions thermiques. Le noyau aromatique qui est connu pour sa stabilité à l'état fondamental devient dans ses états électroniques supérieurs extrêmement labile et conduit à la formation de composés nouveaux de géométrie inhabituelle dans lequel le caractère aromatique ne subsiste plus.

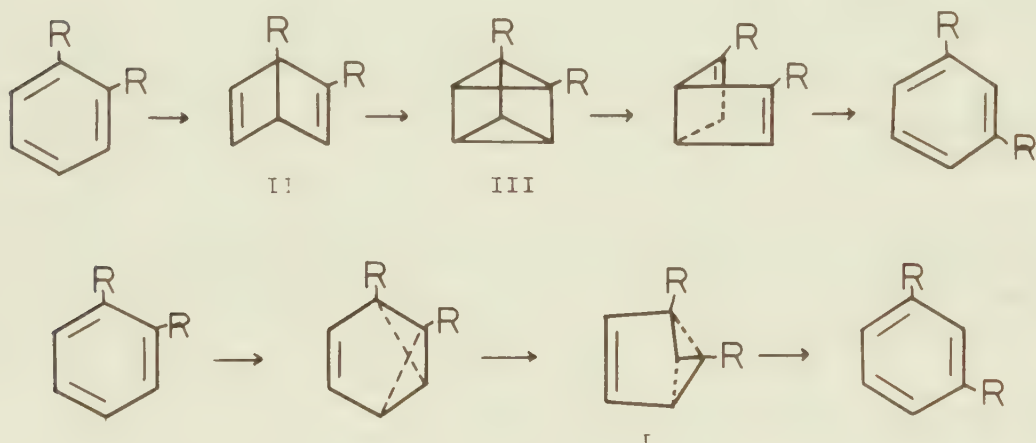
Nous allons brièvement décrire les principales étapes du développement de ce domaine de photochimie pour les dérivés benzéniques et quelques composés hétérocycliques ainsi que l'interprétation théorique et les implications photophysiques dont elles ont fait l'objet.

I - DESCRIPTION DES REACTIONS PHOTOCHIMIQUES.

A) Photoisomérisation des dérivés alkylés du benzène.

Presque simultanément en 1964, deux équipes de chercheurs Wilzbach et Kaplan ⁽¹⁾, Burgstahler et Chien ⁽²⁾, mettent en évidence le déplacement de groupements alkylés lors de l'irradiation des dérivés substitués du benzène. Ainsi l'orthoxylène ⁽¹⁾ irradié en phase vapeur ou en solution dans l'isohexane, par la lumière ultraviolette de 253,7 nm conduit à la formation de méta-xylène. Le méta-xylène donne naissance de la même façon à l'ortho-et au para-xylène. L'oxygène et l'éthylène utilisés comme intercepteur de radicaux n'empêchent pas l'isomérisation. Ceci semble éliminer la possibilité d'un mécanisme radicalaire. Il semblait donc aux auteurs que l'isomérisation était due à une transposition intramoléculaire des atomes de carbone du cycle. La preuve en faveur du caractère intramoléculaire de la réaction a été apportée par l'emploi de molécules marquées au carbone 14 ⁽⁴⁾ : le mésitylène marqué au carbone 14 en position 1,3,5

s'isomérise en 1,2,4 triméthylbenzène marqué exclusivement en position 1,2,4. Pour expliquer ce réarrangement, Burgstahler et Chien ⁽³⁾ suggèrent la formation transitoire du benzène de Ladenburg (prismane)(III) et du benzène de Dewar (bicyclohexadiène)(II). Wilzbach et Kaplan ⁽⁴⁾ envisagent de plus une troisième espèce intermédiaire possible un tricyclohexène (benzvalène)(I). Sur les schémas 1 et 2 nous avons montré comment, selon ces auteurs, un dérivé disubstitué du benzène peut se réarranger en son isomère de position par l'intermédiaire de ces trois isomères de valence du benzène.



L'étude des produits de photolyse des tritertiobutylbenzènes allait confirmer l'hypothèse selon laquelle les précurseurs des photoisomères étaient les isomères de valence du benzène (I) (II) et (III). Déjà en 1962 Van Tamelen et Pappas ⁽⁵⁾ avaient les premiers isolé un isomère du type bicyclohexadiène par photolyse du 1,2,4 tritertiobutylbenzène. Wilzbach et Kaplan ⁽⁶⁾, en étudiant les produits de photolyse à 253,7nm du 1,2,4 et 1,3,5 tritertiobutylbenzène isolent, outre le bicyclohexadiène (II), le benzvalène (I) et le prismane (III). Ces trois composés se réaromatisent sous l'effet de la lumière et de la chaleur et sont donc responsables du réarrangement observé.

B) Photoisomérisation du benzène et de l'hexafluorobenzène.

a) Benzène.

Les différents produits de photolyse du benzène sont décrits dans le schéma 3

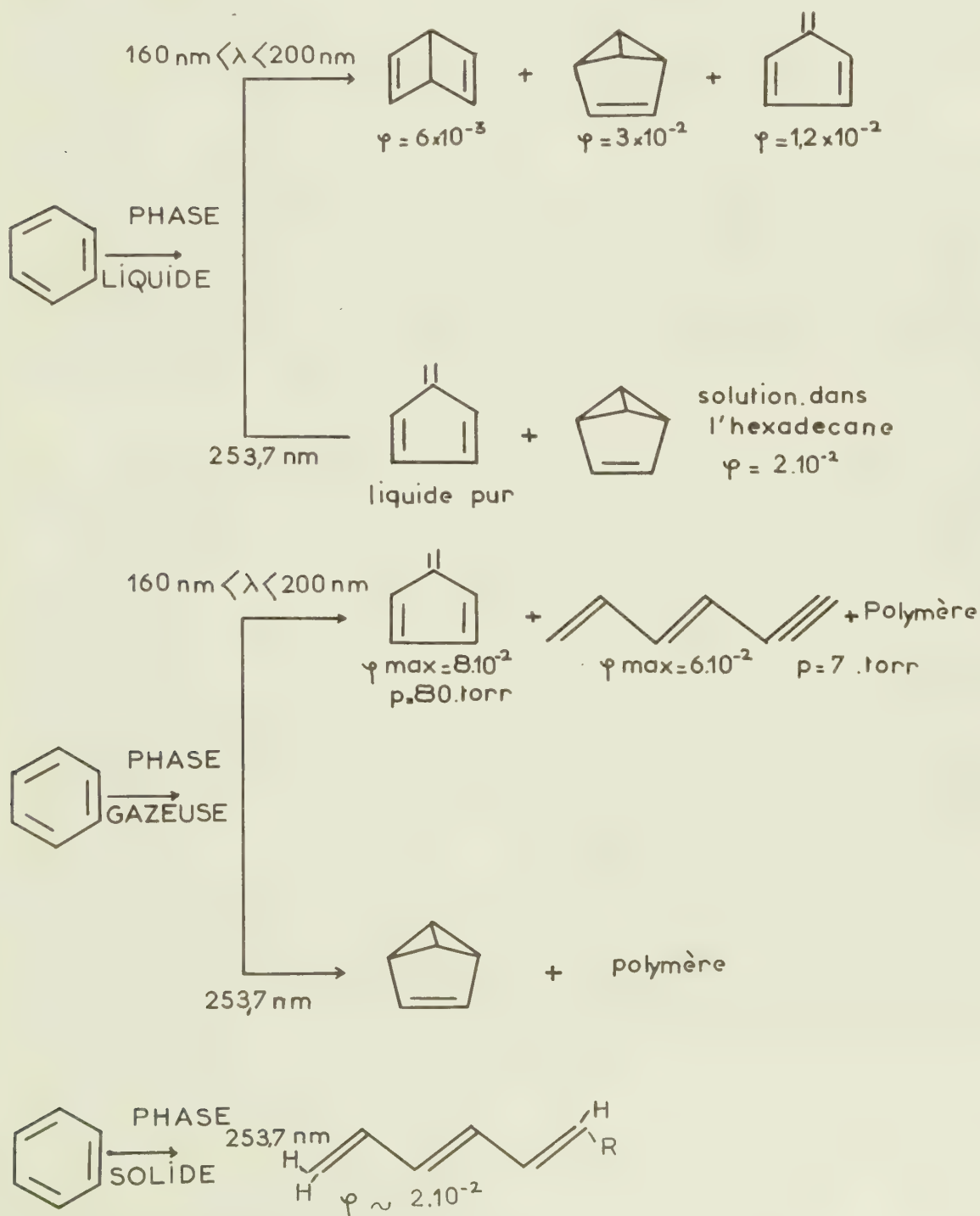


Schéma 3

Bien qu'on ne puisse pas actuellement proposer avec certitude un mécanisme définitif pour rendre compte de la photodécomposition et de la photoisomérisation du benzène excité à 253,7 nm et à 185 nm, nous allons examiner les informations résultant des différents travaux expérimentaux, plus particulièrement en phase gazeuse.

1) Benzène excité à l'état $^1B_{2u}$ (premier état excité singulet S_1)

On observe trois faits expérimentaux significatifs :

α) L'état $^3B_{1u}$ n'est pas responsable de la formation de benzvalène.

Wilzbach et Kaplan ⁽¹¹⁾ en étudiant la photolyse à 253,7 nm en phase gazeuse du benzvalène (synthétisé par photolyse du benzène en solution) observent une photodécomposition de celui ci sensibilisé par le benzène à l'état triplet. Ceci expliquait pourquoi, jusque là, personne n'avait isolé d'isomères après photolyse à 253,7 nm du benzène en phase gazeuse, alors que le benzvalène se formait par photolyse en solution. En conséquence, en irradiant le benzène en phase gazeuse à 253,7 nm en présence de cis-butène vers lequel l'énergie de l'état triplet et du benzène est transférée, Wilzbach et Kaplan réussissent à mettre en évidence la formation de benzvalène. La formation facile de benzvalène en présence de cis-butène indique de plus que celui-ci n'est pas formé à partir de l'état triplet du benzène qui transfère son énergie au cis-butène.

β) Effet de longueur d'onde dans le cas de la photolyse en phase gazeuse.

Le rendement quantique de formation de benzvalène ϕ_{Bzv} croît lorsqu'on diminue la longueur d'onde d'excitation tandis que le rendement quantique de fluorescence ϕ_F décroît (Tableau I)

TABLEAU I

λ_{nm}	253	248	242	237
ϕ_{Bzv}	0,016	0,022	0,024	0,037
ϕ_F	0,18	0,10	0	0

Le benzvalène ne se forme donc pas seulement à partir des états vibrationnels de l'état $^1B_{2u}$ responsables de la fluorescence, mais une partie doit provenir des états vibrationnels supérieurs de l'état $^1B_{2u}$. Cependant en solution, le rendement quantique de formation de benzvalène est indépendant de la longueur d'onde d'irradiation. Dans ce cas, on peut supposer que l'état $^1B_{2u}$ excité en vibration, formé par absorption de la lumière, est désactivé rapidement par collision vers les niveaux vibrationnels les plus bas à partir desquels est alors formé le benzvalène.

γ) Effet de pression.

Le rendement quantique de formation de benzvalène est plus grand pour les irradiations faites en présence de néopentane ($p = 1 \text{ atm}$) qu'en présence d'azote ($p = 1 \text{ atm.}$), toutes les conditions expérimentales étant égales par ailleurs. Cet effet serait attribuable à la stabilisation par collisions du benzvalène formé dans son état électronique fondamental excité en vibration.

2) Benzène excité dans les états électroniques supérieurs $^1B_{1u}$ et $^1E_{1u}$ (S_2 et S_3).

Shindo et Lipsky ⁽¹²⁾ d'une part et Foote, Mallon et Pitts ⁽¹³⁾, d'autre part, ont déterminé le rendement quantique de disparition du benzène $\varphi(-B)$, irradié à 185 nm en phase gazeuse et sa variation en fonction de la pression. Ils trouvent que $\varphi(-B)$ tend vers 1 quand la pression tend vers 0. L'augmentation de la pression de benzène ou l'addition de gaz étrangers (N_2 propane) diminue le rendement quantique de disparition $\varphi(-B)$. Il existe donc, en compétition avec la ou les réactions photochimiques, un processus induit par les collisions qui favorise le retour de la molécule excitée à l'état fondamental. Ward et Wishnok ⁽¹⁰⁾ étudient les principaux produits de photolyse et la variation de leur rendement quantique avec la pression. Les principaux produits volatils sont le fulvène et des produits d'ouverture du cycle (cis et trans diényne). Il se forme également un polymère. Les rendements quantiques de formation de fulvène et de diényne augmentent d'abord, passent par un maximum, puis diminuent lorsque la pression du benzène augmente. Ils tendent vers 0

lorsque la pression tend vers 0, alors que le rendement quantique de disparition du benzène tend vers 1. Dans le domaine des faibles pressions ($p < 1$ torr), les produits principaux sont, selon Ward et Wishnok, le polymère et les produits de fragmentation.

Pour expliquer ces réactions, deux mécanismes sont possibles:

α) Le premier mécanisme a été proposé par Shindo et Lipsky et repris par Ward et Wishnok⁽¹⁰⁾.

Selon ces auteurs, l'état responsable de la décomposition et de l'isomérisation du benzène serait un état fondamental hautement excité en vibration. Cette hypothèse s'appuie d'une part sur l'effet de la pression et, d'autre part, sur le fait qu'on n'observe pas de fluorescence lorsqu'on excite le benzène dans ses états électroniques supérieurs S_2 et S_3 . Cette absence de fluorescence indiquerait, selon Shindo et Lipsky, qu'il n'y a pas de conversion interne $S_3 \rightsquigarrow S_2 \rightsquigarrow S_1$, mais un passage très efficace vers l'état fondamental $S_3 \rightsquigarrow S_0$ ou $S_2 \rightsquigarrow S_0$.

β) Selon Jano et Mori⁽¹⁴⁾ la conversion interne des états excités supérieurs S_3 et S_2 vers le premier singulet excité S_1 a lieu par résonance vibronique. L'état S_1 ainsi obtenu est très excité en vibrations. La réaction de décomposition ou d'isomérisation se produirait à partir de ces niveaux vibrationnels supérieurs de S_1 dans un temps très court, de l'ordre de ν (ν étant la fréquence de vibration responsable de la déformation). La pression agirait ensuite pour désactiver la molécule intermédiaire ainsi formée, la stabiliser ou conduire au benzène à l'état fondamental.

b) Hexafluorobenzène

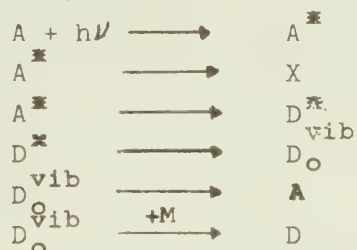
L'hexafluorobenzène (V) irradié dans l'ultraviolet moyen donne naissance à l'hexafluorobicyclohexadiène (VI) (15).



Haller⁽¹⁶⁾ a fait une étude très complète de la cinétique de la formation de ce composé. Le spectre d'absorption de l'hexafluorobenzène présente des maxima à 254 , 231 , 219 et 194 nm qui, par comparaison au spectre de l'hexaméthylbenzène, sont attribués aux transitions $\pi\pi^*$ conduisant aux états excités $^1B_{2u}$, $^1B_{1u}$, $^1E_{2g}$ $^1E_{1u}$.

Les irradiations ont été faites en excitant les différents niveaux électroniques à 265,2 , 248,2 , 228,8 et 212 nm.

Le rendement quantique de formation du bicyclohexadiène croît avec l'énergie de la lumière excitatrice et augmente avec la pression. Les résultats expérimentaux sont en accord avec le schéma réactionnel suivant :



A = hexafluorobenzène à l'état fondamental

A^{*} = " dans un état électronique excité

D = hexafluorobicyclohexadiène à l'état fondamental

D^{*} = " dans un état électronique excité

D_o = " à l'état fondamental excité en vibration

X = représente tous les autres processus de désactivation de l'état excité.

De plus, pour examiner le rôle éventuel de l'état triplet dans le processus d'isomérisation, Haller fait les expériences et observations suivantes :

1) Lorsque l'état triplet de l'hexafluorobenzène est formé par photosensibilisation par le mercure à 253,7 nm, le rendement en isomère est nul;

2) L'oxygène a le même effet que l'azote sur le rendement quantique d'isomérisation;

3) De même, l'effet du cis-butène est semblable à celui du cyclohexane.

Ces résultats semblent prouver que l'isomérisation ne passe pas par l'intermédiaire d'un état triplet du benzène.

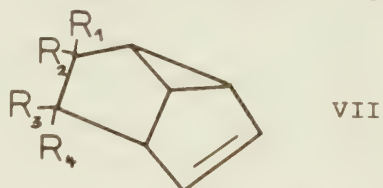
C) - Réactions de photoaddition du benzène

Un certain nombre de travaux concernant l'addition photochimique de divers composés organiques au benzène ont confirmé la formation photochimique des différents tautomères de valence du benzène. Les réactions présentent également l'intérêt d'offrir un moyen d'interception, dans certains cas, des intermédiaires instables.

a) Photoaddition en position 1,3

- Oléfines :

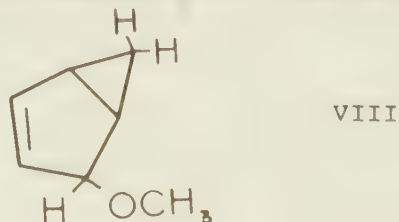
Wilzbach et Kaplan⁽¹⁷⁾ irradiant le cis-2 butène, le cyclopentène, le 2,3-diméthyl 2 butène en solution dans le benzène, et isolent des composés^(VII) qui correspondent à l'addition, sur la double liaison de l'oléfine d'un biradical précurseur du benzvalène.



Bryce-Smith, Gilbert et Orger⁽¹⁸⁾ obtiennent un composé analogue par photoaddition du cyclo-octène au benzène.

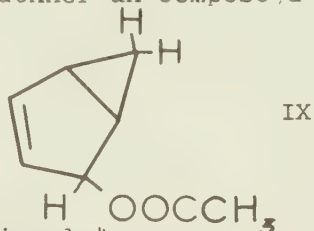
- Méthanol acidifié:

La photolyse du benzène et du triméthylbenzène dans le méthanol acidifié par 0,2 % HCl conduit à la formation de methoxybicyclohexène VIII⁽¹⁹⁾.



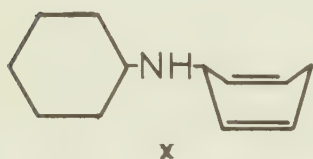
- Acide acétique :

Le benzène réagit avec l'acide acétique⁽²⁰⁾ sous l'influence de la lumière (253,7 nm) pour donner un composé d'addition du même type:



b) Photoaddition en position 1,4

Il a été également identifié des composés résultant de l'addition en position 1 et 4 du benzène de certains diènes (isoprène butadiène)⁽²¹⁾ et d'amines aromatiques⁽²²⁾⁽²³⁾. Ainsi, l'irradiation de benzène en présence de pyrrole⁽²²⁾, pipéridine et cyclohexylamine⁽²³⁾ a conduit à l'identification de composés X, XI et XII



D - Photoisomerisation des hétérocycles à 5 atomes

Un certain nombre de réactions de réarrangement induites par le rayonnement ultra-violet ont également été décrites pour les hétérocycles à 5 atomes.

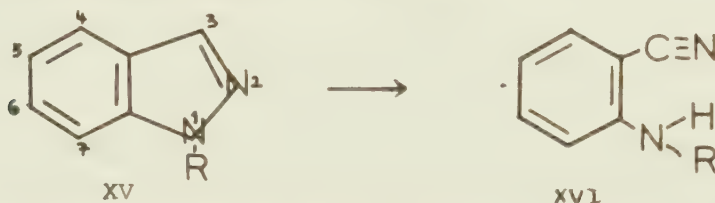
a) Indazoles et pyrazoles⁽²⁴⁾

Les pyrazoles substitués par des radicaux alkylés sur l'azote N₁ (XIII) ou un carbone se photoisomérise en imidazole. Dans tous les cas, il y a inversion N₂ - C₃

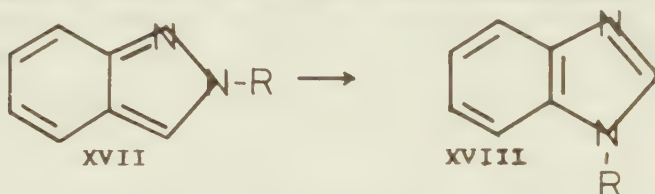


Les indazoles se classent en trois catégories :

- les indazoles alkylés en N_1 conduisent à des produits d'ouverture du cycle pyrazolique :



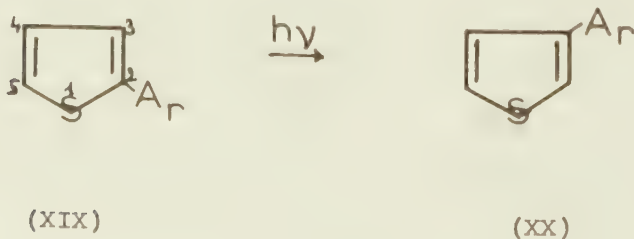
- les indazoles alkylés en N_2 se photoisomérisent en benzimidazoles :



- les indazoles sans substituants en N_1 ou N_2 peuvent donner l'une ou l'autre réaction. Pour orienter la réaction, l'effet de substituant polaire et du solvant semble jouer un rôle important .

b) Arylthiophènes⁽²⁵⁾

Les 2-aryl thiophènes (XIX) irradiés en solution dans le benzène ou dans l'éther se réarrangent d'une façon irréversible en 3-aryl thio- phènes (XX). Cette transposition ne fait entrer en jeu que les atomes de carbone du noyau thiophène et ne se produit pas sur le substituant aryle. La seule inversion d'atomes observée est le déplacement de C_2 en C_3 sans inversion simultanée de C_4 en C_5



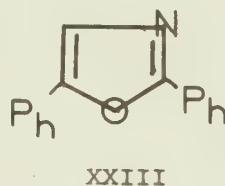
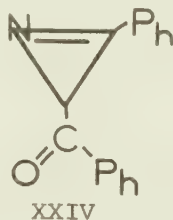
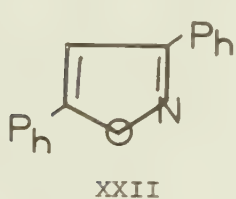
Sur la base de ces résultats, Wynberg et Col. envisagent comme intermédiaire possible l'espèce (XXI)



En présence de pipérylène ou de 1,3-cyclohexadiène (26) employés comme extincteurs d'états singulets, l'isomérisation est empêchée. Lorsque l'état triplet est produit par photosensibilisation, la réaction ne se produit pas. Les auteurs en déduisent donc que le réarrangement de valence observé se fait à partir de l'état singulet.

c) Diphénylisoxazole⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾

Ullman et Singh observent la formation de 2,5-diphényloxazole (XXIII) par irradiation du 3,5-diphénylisoxazole (XXII).



Cette réaction se fait en deux étapes par l'intermédiaire d'une azirine (XXIV). L'azirine intermédiaire a été isolée et Ullman et Singh ont étudié sa photolyse :

- d'une part pour les irradiations à $\lambda \leq 313$ nm l'azirine donne naissance à l'oxazole (XXIII),

- d'autre part pour les irradiation à $\lambda \gg 334$ nm, elle conduit à l'isoxazole de départ (XXII).

Des expériences de photosensibilisation suggèrent que cette dernière réaction se ferait par l'intermédiaire d'un état triplet.

Par contre un état singulet supérieur semble être responsable de l'isomérisation en oxazole.

Les auteurs envisagent deux espèces réactives différentes qui seraient produites par l'excitation sélective d'un des deux chromophores de l'azirine intermédiaire : l'isoxazole serait formé à partir de l'état triplet $n\pi^*$ du groupement C=O et l'excitation à 313 nm exciterait sélectivement le niveau $n\pi^*$ du chromophore ketimine.

II - INTERPRETATION THEORIQUE.

Les réactions photochimiques que nous venons de décrire ont été (29) interprétées dans le cas du benzène par Bryce-Smith et Longuet Higgins. Ces auteurs appliquent au cas des isomérisations de valence du benzène les concepts introduits par Woodward et Hoffmann (30) pour les réactions électro-cycliques. Selon ces concepts, la réactivité des différents états électroniques du benzène est simplement déterminée par leur symétrie. L'hypothèse de base de cette interprétation est que les règles de sélection pour les réarrangements électroniques du type étudiés ici sont les mêmes que pour les transitions non radiatives entre deux états électroniques : ne sont permises que les transitions entre deux états de même symétrie, de même multiplicité, et qui n'ont qu'une faible différence d'énergie.

Les réactions de photoisomérisation du benzène seront donc selon Bryce-Smith et Longuet Higgins permises par la symétrie des différents états électroniques du produit initial et du produit final. La symétrie d'un état électronique est elle-même déterminée par la symétrie des différentes orbitales moléculaires qui le composent.

Le cas de l'isomérisation du benzène en bicyclohexadiène sera pris comme exemple pour expliciter la méthode.

Les états électroniques du benzène peuvent être décrits en première approximation à partir des orbitales moléculaires π déterminées selon la méthode de Hückel. De même pour le bicyclohexadiène on peut construire les orbitales L.C.A.O. qui décrivent les nouvelles liaisons formées. Sur le schéma 4 sont représentées les six orbitales π du benzène et six orbitales du cyclohexadiène placées par ordre d'énergie croissante.

Au cours de la réaction une orbitale π du benzène se transforme en une orbitale du bicyclohexadiène d'énergie voisine, de même symétrie dans le groupe de symétrie C_{2v} commun aux deux espèces mises en jeu (schéma 4).

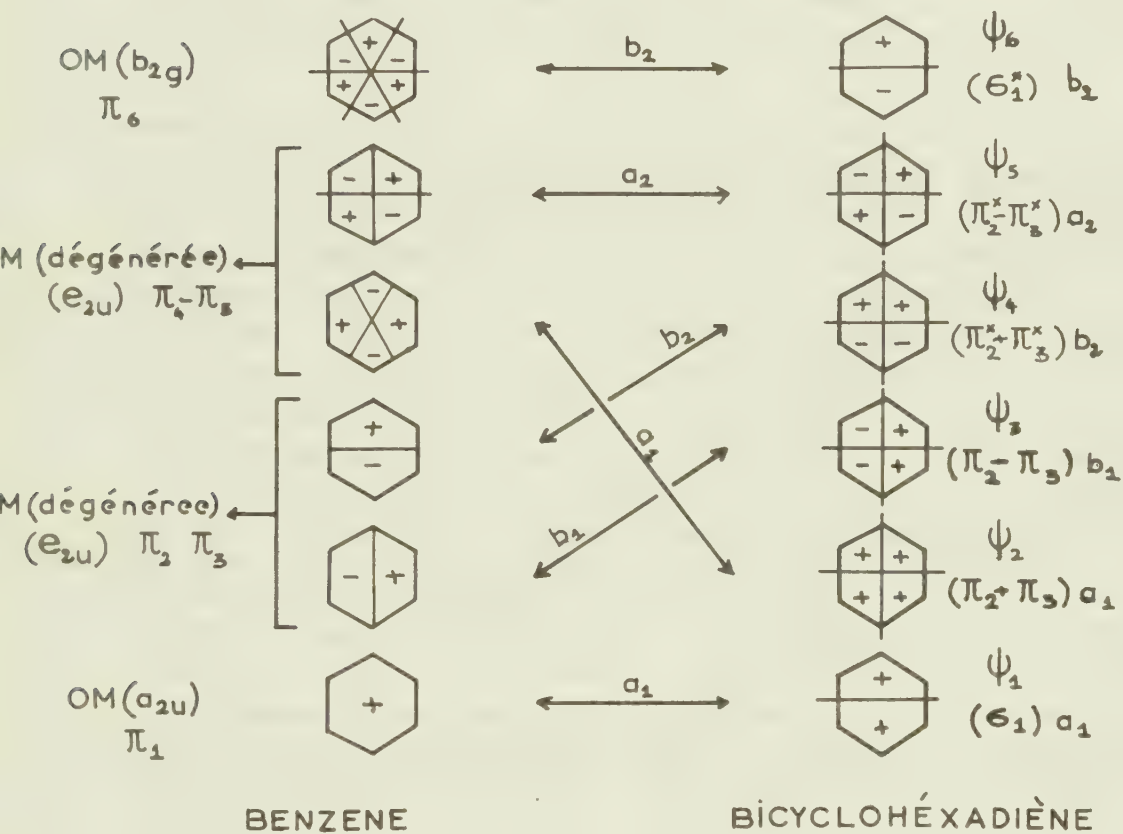


Schéma 4

Ce tableau de correspondance entre les différentes orbitales permet d'établir le diagramme de corrélation entre les états électroniques du benzène et du bicyclohexadiène qui a seul une signification physique (schéma 5).

Pour établir ce diagramme, on classe comme précédemment les différents états électroniques des deux composés par ordre d'énergie croissante.

La fonction d'onde représentant chaque état considéré a un caractère de symétrie par rapport aux éléments du groupe C_{2v} . Le passage d'un état électronique à un autre n'est possible que si ces deux états ont le même caractère de symétrie. En outre, il est nécessaire que les différentes orbitales qui composent chacun de ces deux états aient elles aussi une correspondance de symétrie. Par exemple, l'état ${}^1B_{1u}$ du benzène qui a la configuration $\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3 \pi_4$ et la symétrie B_2 (dans le groupe C_{2v}), peut seulement se transformer dans le troisième état excité du bicyclohexadiène : la symétrie de ce dernier est B_2 et chacune des orbitales de sa configuration correspond à celles de l'état B_{1u} du benzène (voir schéma 4 et 5).

D'autre part, il ne peut y avoir de croisement entre niveaux de même symétrie. Comme conséquence de cette loi, la passage de l'état E_{2g} du benzène à l'état fondamental du bicyclohexadiène est interdit (schéma 5). Par contre, si la molécule est activée thermiquement, le passage de l'état fondamental du benzène vers l'état fondamental du bicyclohexadiène qui est interdit par la symétrie des orbitales devient possible (schéma 5).

On peut établir de tels diagrammes de corrélation entre les états électroniques du benzène et ceux des autres isomères de valence. Sur le schéma 6, nous avons résumé les prédictions sur les processus de photoisomérisation du benzène obtenues à partir de ces diagrammes de corrélation (31).

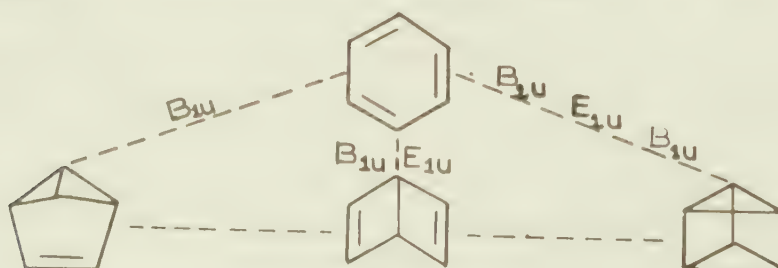


Schéma 6

ETATS ELECTRONIQUES DU BENZÈNE

ETATS ELECTRONIQUES DU BICYCLOHEXADIÈNE

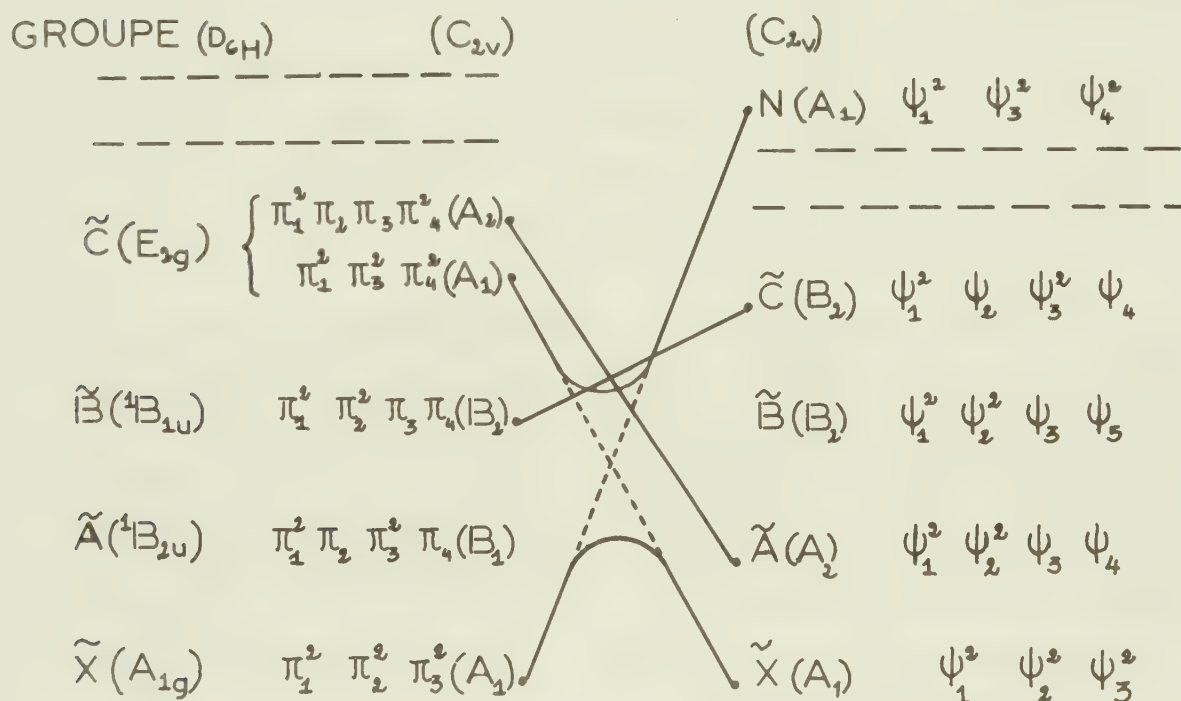
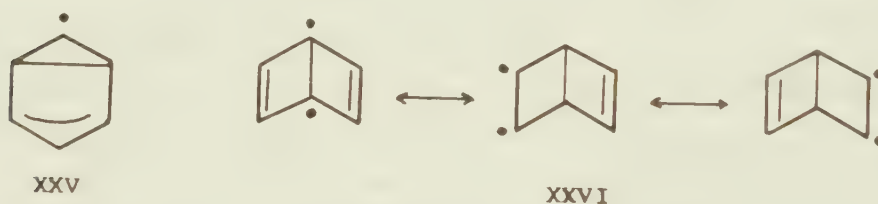


Schéma 5

On voit d'après le schéma 6 que le bicyclohexadiène et le benzvalène ne peuvent pas se former directement à partir de l'état singulet le plus bas du benzène $^1B_{2u}$. Expérimentalement, on observe la formation de benzvalène par irradiation du benzène à 253,7 nm et de l'hexafluorobicyclohexadiène par irradiation de l'hexafluorobenzène à 265 nm. Pour expliquer ceci, Bryce-Smith et Longuet-Higgins envisagent un biradical (le bicyclo 3,1,0-hexénylène (XXV)) comme précurseur du benzvalène. L'état fondamental de ce biradical est en corrélation directe avec l'état singulet $^1B_{2u}$ du benzène. L'état triplet $^3B_{1u}$ serait en correspondance avec un biradical de la forme (XXVI) qui serait le précurseur du bicyclohexadiène. Signalons qu'il n'existe pas jusqu'ici de preuve expérimentale de la participation d'état triplet dans ces réactions.



Le traitement théorique que nous venons de décrire ne tient compte, comme l'a fait remarquer Haller ⁽¹⁶⁾, que des fonctions d'onde électroniques, tandis que les règles de sélection de Kronig pour les transitions non radiatives s'appliquent aux fonctions d'onde totales. L'addition de vibrations non totalement symétriques modifie la fonction d'onde totale et la réaction peut devenir soit permise dans le cas où elle était interdite par la symétrie de l'état électronique, soit interdite dans le cas contraire.

III - IMPLICATIONS PHOTOPHYSIQUES.

La formation photochimique des isomères de valence du benzène et la phototransposition des atomes de carbone du cycle ont prouvé que dans certains cas, la molécule excitée pouvait revenir à l'état fondamental en passant par des intermédiaires instables. Selon Noyes et col. ⁽³²⁾ ce phénomène photochimique peut expliquer en partie le déficit dans le bilan énergétique de certaines molécules excitées : en effet, la somme des rendements quantiques de tous les processus

mesurables par lesquels une molécule excitée dissipe son énergie, est souvent inférieure à 1. Dans les tableaux II et III sont rassemblés les rendements quantiques de fluorescence et de formation d'états triplets (formés par croisement intersystème), pour le benzène excité à différentes longueurs d'onde en phase gazeuse, et pour d'autres molécules aromatiques excitées à 253,7 nm. Les rendements en état triplet sont mesurés par des méthodes chimiques basées sur le transfert d'énergie. Il existe principalement deux méthodes : la méthode de Cundall ⁽³³⁾ qui utilise l'isomérisation cis-trans du 2-butène et la méthode de Ishikawa et Noyes ⁽³⁴⁾ basée sur la photosensibilisation de la phosphorescence du biacétyl. On peut voir (tableau II) que, lorsque l'on augmente l'énergie d'excitation dans la première bande d'absorption du benzène, le rendement quantique de fluorescence et le rendement quantique de formation d'états triplets diminuent. L'état singulet $^1B_{2u}$ excité en vibration disparaît donc par d'autres processus que l'émission de fluorescence ou le passage à l'état triplet.

Sur le tableau III, on peut voir que le déficit dans le bilan énergétique $1 - (\varphi_F + \varphi_T)$ est très important pour des composés comme C_6F_6 et la pyridine.

Jusqu'ici, la différence entre le rendement théorique et la somme des rendements de fluorescence et d'états triplets $1 - (\varphi_F + \varphi_T)$ était attribuée à la conversion interne $S_1 \rightarrow S_0$. L'hypothèse faite par Noyes et col. est qu'une partie de l'énergie ne se dissipe pas par des processus physiques mais par la formation, dans leur état fondamental, d'isomères thermodynamiquement instables, qui se décomposent très rapidement pour reformer la molécule initiale. Ces réactions, qui ne se traduisent généralement pas par un effet mesurable, peuvent cependant fournir un moyen de relaxation chimique à l'énergie de la molécule excitée.

Tableau II

λ nm	Φ_F	Φ_T	
	$20 < p < 80$ torr	$p < 10^{-2}$ torr	
		Cundall	Ishikawa et Noyes
264 - 269		0,68	
256 - 262		0,60	
250 - 257	0,18	0,78	
253,7	0,18 0,4		0,78
253,55	0,18	0,86	
249-253		0,58	
250-235	0,08		
242-250		0,56	
245,5-250,5	0,037		
240-234	0	< 0,1	
185	0	0	

Tableau III

	Φ_F	Φ_T	$1 - (\Phi_F + \Phi_T)$
Benzène	0,18	0,71	0,11
O-xylène ⁽³⁸⁾	0,35	0,56	0,07
p-xylène ⁽³⁸⁾	0,25	0,40	0,35
m-xylène ⁽³⁸⁾	0,40	0,67	-0,007
C ₆ H ₅ F ⁽³⁹⁾	0,16	0,86	-0,002
C ₆ F ₆ ⁽⁴⁰⁾	0,02	0,02	0,96
Pyridine ⁽⁴¹⁾	0	0,14	0,86

CONCLUSION.

Les données expérimentales, bien que nombreuses, ne sont pas suffisantes pour connaître le rôle exact des isomérisations dans les processus de désactivation des molécules aromatiques. Pour que le phénomène puisse être compris dans son ensemble, il est nécessaire d'accumuler les données quantitatives. Ainsi, déjà les études en fonction de l'énergie d'excitation peuvent apporter des renseignements importants : La diminution des rendements quantiques de fluorescence et de formation d'états triplets en phase gazeuse lorsqu'on augmente l'énergie d'excitation dans la bande d'absorption $^1B_{2u}$ du benzène semble être en accord avec l'augmentation du rendement de formation du benzvalène. Cependant les valeurs mesurées des rendements d'isomérisation sont trop faibles pour rendre compte de toutes les molécules excitées qui ne fluorescent pas et qui ne forment pas d'état triplet par croisement intersystème.

De plus, il est possible que ces phénomènes de relaxation chimique soient importants dans le cas où les conditions expérimentales sont celles de "la molécule isolée", c'est-à-dire lorsque la pression est suffisamment faible pour que la relaxation vibrationnelle des états excités ne puisse pas intervenir. En effet, dans ce cas, le problème de la dissipation de l'énergie se pose avec acuité : Parmenter⁽³⁶⁾ a déterminé le rendement quantique de fluorescence du benzène dans de telles conditions ($p < 10^{-3}$ torr). Il obtient une valeur du rendement quantique de fluorescence très inférieure à l'unité ($\Phi_F = 0,4$). Ceci signifie que des processus non radiatifs ont encore lieu à une pression où les phénomènes de relaxation induits par collision ne peuvent pas être observés.

Les diazines offriraient un exemple de composés où l'importance des processus d'isomérisation, s'ils existaient, pouvait être mesurée, la molécule finale étant différente de la molécule de départ, et où les études en phase gazeuse étaient facilement réalisables.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- (1) K.E. WILZBACH et L. KAPLAN - J. Amer. Chem. Soc. 86, 2307 (1964)
- (2) A.W. BURGSTAHLER et P.L. CHIEN - J. Amer. Chem. Soc. 86, 2940 (1964)
- (3) A.W. BURGSTAHLER, P.L. CHIEN et M.O. ABDEL RAHMAN - J. Amer. Chem. Soc. 86, 5281 (1964)
- (4) L. KAPLAN, K.E. WILZBACH, W.G. BROWN et S.S. YANG - J. Amer. Chem. Soc. 87, 675 (1965)
- (5) E.E. VAN TAMELEN et S. PAPPAS - J. Amer. Chem. Soc. 84, 3785 (1962)
- (6) K.E. WILZBACH et L. KAPLAN - J. Amer. Chem. Soc. 87, 4004 (1965)
- (7) H.R. WARD et J.S. WISHNOK - J. Amer. Chem. Soc. 90, 1085 (1968)
- (8) J.M. MACBLAIR et D. BRYCE-SMITH - Proc. Chem. Soc. 287, (1957)
H.F.J. ANGUS, J.M. MACBLAIR et D. BRYCE-SMITH - J. Chem. Soc. 2003 (1960)
- (9) K.E. WILZBACH, J.S. RITSCHER et L. KAPLAN - J. Amer. Chem. Soc. 89
1031 (1967)
- (10) H.R. WARD et J.S. WISHNOK - J. Amer. Chem. Soc. 90, 5353 (1968)
- (11) L. KAPLAN et K.E. WILZBACH - J. Amer. Chem. Soc. 90, 3291 (1968)
- (12) K. SHINDO et S. LIPSKY - J. Chem. Phys. 45, 2292 (1966)
- (13) J.K. FOOTE et M.H. MALLON - J.N. PITTS Jr - J. Amer. Chem. Soc. 88
3698 (1968)
- (14) I. JANO et Y. MORI - Chem. Phys. Letters, 2 185 (1968)
- (15) I. HALLER - J. Amer. Chem. Soc. 88, 2070 (1966)
- (16) I. HALLER - J. Chem. Phys. 47, 1117 (1967)
- (17) K.E. WILZBACH et L. KAPLAN - J. Amer. Chem. Soc. 2066 (1966)
- (18) D. BRYCE-SMITH, A. GILBERT et B.H. ORGER - Chem. Com. 512, (1966)
- (19) L. KAPLAN, J.S. RITSCHER et K.E. WILZBACH - J. Amer. Chem. Soc. 88, 2881 (1966)
- (20) E. FARENHORST, A.B. BICKEL - Tetrahedron Letters 5911 (1966)

- (21) G. KOLTZENBURG et K. KRAFT - Tetrahedron Letters 389 (1966)
- (22) M. BELLAS, D.BRYCE-SMITH et A. GILBERT - Chem.Com. 263 (1967)
- (23) M. BELLAS, D. BRYCE-SMITH et A. GILBERT - Chem.Com. 862 (1967)
- (24) H. TIEFENTHALER, W. DÖRSCHELN, H. GÖTH et H. SCHMID - Helv. Chim. Acta 50 2244 (1967)
- (25) H. WYNBERG, R.M. KELLOG, H. VAN DRIEL et G.E. BEEKHUIS - J. Amer. Chem. Soc. 89 3501 (1967) ainsi que les travaux des mêmes auteurs cités dans cet article.
- (26) R.M. KELLOG et H. WYNBERG - Tetrahedron Letters 5895 (1968)
- (27) E.F. ULLMAN et B. SINGH - J. Amer. Chem. Soc. 88, 1844 (1966)
- (28) B. SINGH et E.F. ULLMAN - J. Amer. Chem. Soc. 89, 6911 (1967)
- (29) D. BRYCE-SMITH et H.C. LONGET HIGGINS - Chem. Comm 593 (1966)
- (30) R.B. WOODWARD et R. HOFFMANN - J. Amer. Chem. Soc. 87, 395 2511 (1965)
R. HOFFMANN et R.B. WOODWARD - J. Amer. Chem. Soc. 87, 2046, 4388, 4389 (1965)
- (31) R. HOFFMANN et R.B. WOODWARD - Acc Chem. Res. 1 17 (1968)
- (32) D. PHILLIPS, J. LEMAIRE, C.S. BURTON et W.A. NOYES Jr. Advances in Photochemistry Vol 5, 329
- (33) R.B. CUNDALL et F.T. PALMER - Trans.Far. Soc. 56 1211, (1960)
- (34) H. ISHIKAWA et W.A. NOYES Jr. J. Chem. Phys. 37 583 (1962)
- (35) W.A. NOYES , W.A. MULAC et D.A. HARTER - J. Chem. Phys. 44, 2100 (1966)
- (36) C.S. PARMENTER et A.H. WHITE- J. Chem. Phys. 50, 1631 (1969)
- (37) W.A. NOYES et D.A. HARTER- J. Chem. Phys. 46, 674 (1967)
- (38) D. PHILLIPS - J. Phys. Chem. 71, 1839 (1967)
- (39) D. PHILLIPS - J. Chem. Phys. 46 (1967)
- (40) R.B. CUNDALL et K. DUNNICLIFF - A.J.R.VOSS , communication Annual Meeting of the Chemical Society Nottingham (1969)
- (41) J. LEMAIRE - J. Phys. Chem. 71 612 (1967)

C H A P I T R E I I

ETATS ELECTRONIQUES DE LA PYRAZINE ET DE LA PYRIMIDINE.

I - DESCRIPTION THEORIQUE.

La molécule de pyrazine appartient au groupe ponctuel D_{2h} .

La molécule de pyrimidine appartient au groupe ponctuel C_{2v} .

Les axes de coordonnées choisis pour ces molécules sont représentés sur la Fig.(1) (Convention de Mulliken).

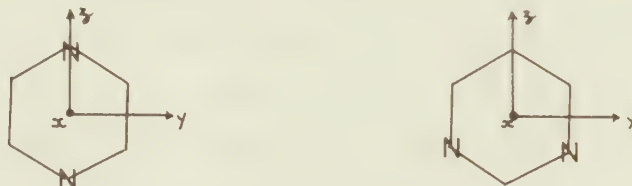


Fig 1

Sur la Fig.(2) sont représentés les tableaux de caractère des groupes D_{2h} et C_{2v}

D_{2h}	I	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	1	$\sigma_{(xy)}$	$\sigma_{(zx)}$	$\sigma_{(yz)}$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

C_{2v}	I	$C_{2(z)}$	$\sigma_{(xz)}$	$\sigma_{(yz)}$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Fig. 2

A) Orbitales moléculaires

La structure électronique d'une molécule peut se décrire à partir des orbitales moléculaires. Dans les diazines, qui diffèrent du benzène par le remplacement de deux groupes $=CH-$ par 2 groupes $=N-$, le système d'électrons π du benzène est conservé. Un modèle convenable pour décrire des électrons π est les orbitales moléculaires

LCAO du benzène perturbées par la présence d'azote. La perturbation due aux azotes n'introduit pas de changement important dans les coefficients des orbitales atomiques utilisés pour obtenir les orbitales moléculaires LCAO par rapport à ceux utilisés pour le benzène, et la forme des orbitales est qualitativement la même ⁽¹⁾. Cependant à cause de l'électronégativité légèrement plus grande de l'azote par rapport au carbone, la dégénérescence des deux orbitales π liantes les plus hautes A et B et de deux orbitales π^* antiliantes les plus basses C et D du benzène est levée ⁽²⁾. Il en résulte pour la pyrazine que

B a une énergie inférieure à A

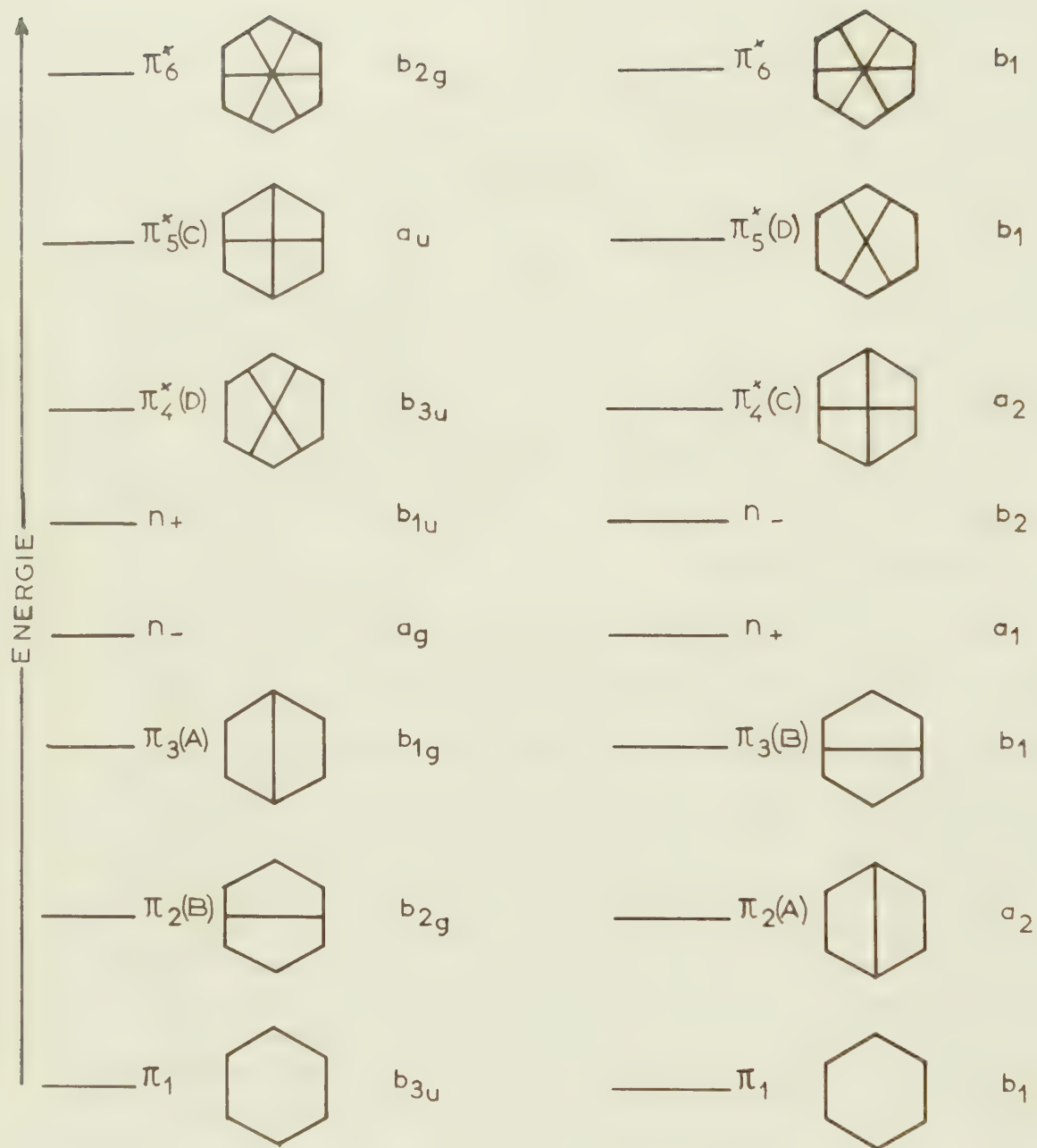
D a une énergie inférieure à C

et pour la pyrimidine que

A est plus stable que B

C est plus stable que D

(voir fig.4)

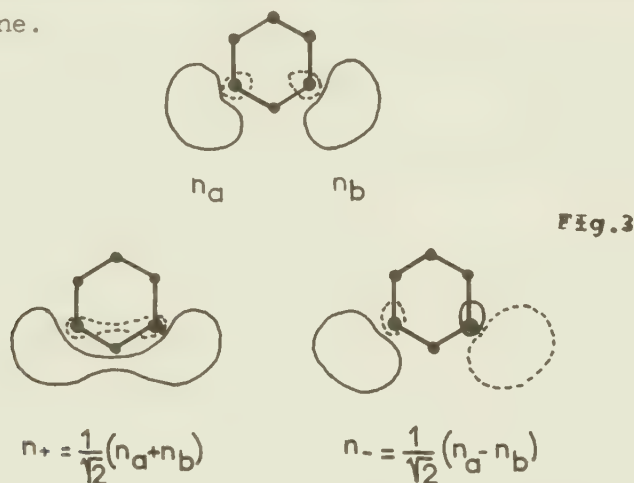


PYRAZINE

PYRIMIDINE

Fig. 4

Outre les orbitales π analogues à celles du benzène, il existe dans les diazines deux orbitales n (non liantes) dues aux doublets libres de l'azote. Dans les hétérocycles azotés, les orbitales n sont approximativement des orbitales hybrides sp_2 de l'azote. Elles sont situées dans le plan moléculaire et ne peuvent donc pas entrer en interaction avec les orbitales π qui sont perpendiculaires au plan de la molécule. Les deux orbitales n des deux atomes d'azote peuvent au contraire se combiner entre elles ⁽³⁾. Sur la fig. 3 sont dessinées les deux orbitales n_+ et n_- non dégénérées obtenues par combinaison linéaire des orbitales n_a , n_b dans le cas de la pyrimidine.



Sur la Fig.4 sont classées par ordre d'énergie croissante les orbitales π et n que nous venons de décrire pour la pyrazine et la pyrimidine. ⁽⁴⁾

B) Etats électroniques et règles de sélection.

Dans l'état fondamental, les orbitales $\pi_1, \pi_2, \pi_3, n_+, n_-$ sont remplies par des paires d'électrons de spin opposés. Les états excités électroniques peuvent être décrits en première approximation par la configuration électronique résultant du passage d'un électron d'une orbitale à une orbitale supérieure. Sur la Fig. 5 sont représentées les configurations électroniques et la symétrie des états électroniques les plus bas de la pyrazine et de la pyrimidine ; de plus nous avons indiqué dans la Fig.5 si les transitions de l'état fondamental à chacun des états excités étaient permises ou interdites par les règles de sélection.

		règle de sélection		
	Etat	Configuration	symétrie polarisation	
Pyrazine D_{2h}	S_O	$\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^2 n_-^2 n_+^2$	A_g	
	$S_{n\pi}^*$	$\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^2 n_-^2 n_+^2 \pi_4^*$	$b_{1u} \times b_{3u} = B_{2g}$	interdit
	$S_{n\pi}^*$	$\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^2 n_-^2 n_+^2 \pi_4^*$	$a_g \times b_{3u} = B_{3u}$	permise x
	$S_{\pi\pi}^*$	$\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^2 n_-^2 n_+^2 \pi_4^*$	$b_{1g} \times b_{3u} = B_{2u}$	permise y
	$S_{\pi\pi}^*$	$\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^2 n_-^2 n_+^2 \pi_4^*$	$b_{2g} \times b_{3u} = B_{1u}$	permise Z
pyrimidine C_{2v}	S_O	$\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^2 n_+^2 n_-^2$	A_1	
	$S_{n\pi}^*$	$\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^2 n_+^2 n_-^2 \pi_4^*$	$b_2 \times a_2 = B_1$	permise x
	$S_{n\pi}^*$	$\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^2 n_+^2 n_-^2 \pi_4^*$	$a_1 \times a_2 = A_2$	interdite
	$S_{\pi\pi}^*$	$\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^2 n_+^2 n_-^2 \pi_4^*$	$b_1 \times a_2 = B_2$	permise y
	$S_{\pi\pi}^*$	$\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^2 n_+^2 n_-^2 \pi_4^*$	$a_2 \times a_2 = A_1$	permise z

Figure 5
Symétrie des états électroniques et règles
de sélection pour la pyrazine et la pyrimidine.

Rappelons brièvement les règles de sélection pour les transitions électroniques. La probabilité d'une transition électronique est donnée par l'expression :

$$P \propto \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i^* M \Psi_f d\tau \right]^2 \quad (1)$$

Ψ_i et Ψ_f étant les fonctions d'onde totales (produit des fonctions d'onde d'espace et de spin) de l'état initial et de l'état final.

M est l'opérateur moment dipolaire électrique.

Pour qu'une transition soit permise, il faut que l'expression (1) ne soit pas nulle. Ceci conduit aux règles de sélection :

1°) Règle de sélection de spin.

On peut séparer les fonctions d'onde totales en fonction d'onde de spin et fonction d'onde d'espace. L'intégrale correspondant à la fonction d'onde de spin sera non nulle si la multiplicité de l'état initial et de l'état final est la même.

Les transitions singulet-singulet et triplet-triplet sont permises. Les transitions singulet-triplet sont interdites.

2°) Règle de sélection de recouvrement.

Pour que l'intégrale correspondant aux fonctions d'onde d'espace ne soit pas nulle, il faut que les orbitales moléculaires mises en jeu se recouvrent. Le faible recouvrement des orbitales n et π a pour conséquence une faible intensité des transitions $n \rightarrow \pi^*$.

3°) Règle de sélection de symétrie.

Pour que le produit $\langle \Psi_i^* | M | \Psi_f \rangle$ soit différent de zéro, il faut qu'il soit symétrique par rapport à toutes les opérations de symétrie du groupe auquel appartient la molécule. Pour cela, il faut que le produit $\Psi_i \Psi_f$ ait la même symétrie qu'une des composantes cartésiennes du moment dipolaire électrique.

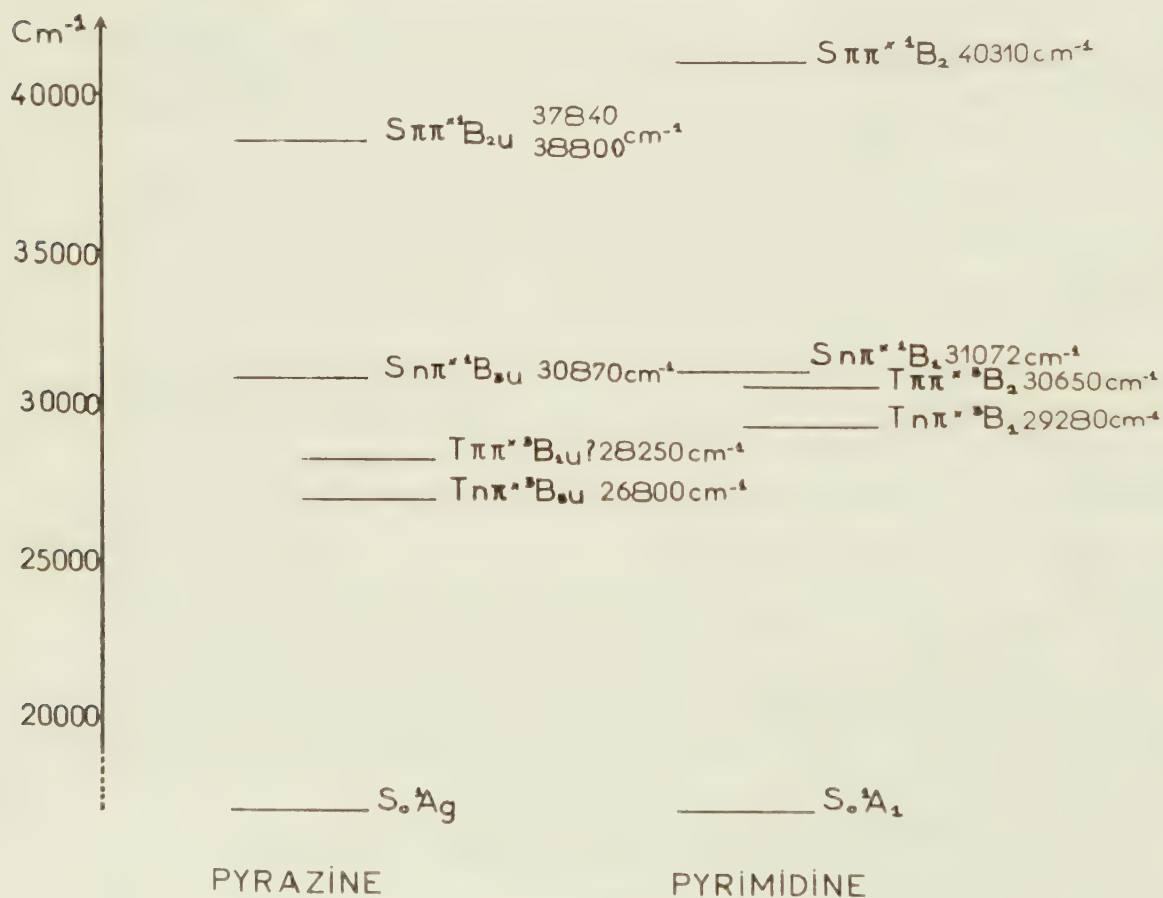
La transition est alors permise suivant la composante de ce vecteur.

La symétrie des composantes T_x , T_y , T_z est indiquée sur le tableau I

Tableau I

	T_x	T_y	T_z
Pyrazine D_{2h}	b_{3u}	b_{2u}	b_{1u}
Pyrimidine C_{2v}	b_1	b_2	a_1

La Fig. 6 représente le diagramme d'énergie de la pyrazine et de la pyrimidine.



La description des états électroniques de diazines par l'excitation d'un seul électron est très simplifiée. Dans le cas du benzène, les états B_{2u} et B_{1u} qui correspondent aux premiers états $\pi\pi^*$ des diazines, sont sujets à une interaction de configuration du premier ordre, c'est-à-dire qu'ils sont en première approximation des combinaisons de $\pi_2 \pi_4^*$ et $\pi_3 \pi_5^*$ ou de $\pi_2 \pi_5^*$ et $\pi_3 \pi_4^*$. Selon Mac Weeny et Peacock (5), ceci s'applique également aux transitions $\pi\pi^*$ des composés hétéroaromatiques pour lesquels la perturbation introduite par l'azote est faible, et, où les configurations $\pi_2 \pi_4^*$, $\pi_3 \pi_5^*$, $\pi_2 \pi_5^*$, $\pi_3 \pi_4^*$ restent presque dégénérées.

Goodman (6) introduit également une telle interaction de configuration pour décrire les états $n\pi^*$. Ainsi, l'état $n\pi^*$ le plus bas de la pyrazine devrait s'écrire :

$$\Psi(^1B_{3u}) = C_1 n_- \pi_4^* + C_2 n_+ \pi_6^*$$

Toutefois, dans ce cas, C_2 est ~ 0 à cause de la grande différence d'énergie entre n_+ et π_6^* .

Pour la pyrimidine, un tel mélange de configuration ne doit pas être négligeable et l'état $n\pi^*$ le plus bas peut être décrit par :

$$\Psi(^1B_1) = 0,95 n_- \pi_4^* + 0,30 n_+ \pi_5^*$$

C) Couplage spin-orbite.

La perturbation introduite par le couplage spin-orbite est responsable de l'efficacité des transitions singulet-triplet. Ce couplage est particulièrement important dans le cas des diazines. Ceci se traduit par exemple par la possibilité d'observer en absorption la transition :



Cette transition a été étudiée théoriquement par Sidman (7).

La force d'oscillateur d'une transition $T \leftarrow S_0$ est reliée à la force d'oscillateur d'une transition $S_k \leftarrow S'_0$ par la relation :

$$f_{T \leftarrow S_0} = f_{S_k \leftarrow S_0} \frac{E_{T \leftarrow S_0}}{E_{S_k \leftarrow S_0}} \frac{\langle \psi_T (H_{SO}) \psi_{S_k} \rangle^2}{E_{S_k} - E_T} \quad (2)$$

Pour que la transition $T \leftarrow S_0$ soit possible, il doit exister un état singulet S_k dont la configuration électronique se mélange avec celle de l'état triplet considéré, de façon à ce que le terme $\langle \psi_T (H_{SO}) \psi_{S_k} \rangle^2$ ne soit pas nul. Pour cela, il y a trois conditions à remplir :

- les fonctions ψ_T et ψ_{S_k} doivent différer dans le spin d'un électron

- l'opérateur spin-orbite H_{SO} se comporte comme les trois composantes cartésiennes de l'opérateur rotation. Le produit $\psi_T \psi_{S_k}$ doit avoir la même symétrie qu'une des composantes du vecteur rotation.

- la configuration électronique des états T et S_k ne doit pas différer de plus d'un électron.

L'état triplet $n \pi^*$ le plus bas a la configuration $n_- \pi_4^*$ et la symétrie B_{3u} .

Les trois composantes cartésiennes du vecteur rotation R_x, R_y, R_z appartiennent respectivement aux représentations b_{2g}, b_{3g}, b_{1g} .

L'état triplet $n \pi^*$ de configuration $n_- \pi_4^*$ peut se mélanger avec l'état singulet ${}^1B_{2u}$ de configuration $\pi_3 \pi_4^*$ grâce à la composante R_z de l'opérateur rotation, ou avec l'état singulet ${}^1B_{1u}$ de configuration $\pi_2 \pi_4^*$ grâce à la composante R_x . L'évaluation de l'expression $\langle \psi_T (H_{SO}) \psi_{S_k} \rangle$ revient alors à l'évaluation d'une intégrale de la forme $\langle n_- (H_{SO}) \pi_3 \rangle$ pour le mélange avec l'état singulet ${}^1B_{2u}$ ou de la forme $\langle n_- (H_{SO}) \pi_2 \rangle$ pour le mélange avec l'état singulet ${}^1B_{1u}$.

n_-, π_3, π_2 sont les orbitales moléculaires. Si on développe les orbitales moléculaires π_3 et π_2 en termes d'orbitales atomiques, on constate que π_3 , qui a un plan nodal passant par les atomes d'azote, ne comporte pas de terme sur l'azote. Si on admet que l'orbitale n est localisée au contraire sur les atomes d'azote, l'expression $\langle n_- (H_{SO}) \pi_3 \rangle$ sera négligeable. Ce terme cependant, ne s'annulera pas s'il y a délocalisation des électrons n sur les liaisons C-C.

Par contre, l'orbitale π_2 comportant un terme sur les atomes d'azote,

l'expression $\langle n_{-}(H_{SO}) \pi_2 \rangle$ ne sera pas négligeable. Donc, c'est l'état singulet $^1B_{1u}$ de configuration $\pi_2 \pi_4$ qui se mélange avec l'état triplet $n \pi^*$ de configuration $n_{-} \pi_4^*$ par couplage spin orbite. La transition $^1B_{1u} \leftarrow ^1A_g$ est polarisée suivant l'axe z (N-N) (Tableau II). La transition singulet triplet $^3B_{3u} \leftarrow ^1A_g$ sera donc permise suivant l'axe z et Sidman prévoit que la phosphorescence sera polarisée selon cet axe.

El-Sayed ⁽⁸⁾ a également étudié d'une façon plus générale le couplage spin-orbite dans les hétérocycles azotés. Il montre que le couplage spin-orbite entre états du même type est du même ordre de grandeur :

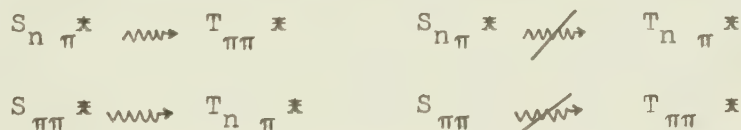
$$\frac{\langle S_{n \pi^*} (H_{SO}) T_{n \pi^*} \rangle}{\langle S_{\pi\pi^*} (H_{SO}) T_{\pi\pi^*} \rangle} \sim 1$$

Cependant, entre états de configuration électronique différente, le couplage spin-orbite est 100 à 1000 fois plus grand :

$$\frac{\langle S_{n \pi^*} (H_{SO}) T_{\pi\pi^*} \rangle}{\langle S_{\pi\pi^*} (H_{SO}) T_{n \pi^*} \rangle} \sim 10^2 \text{ à } 10^3$$

Il en déduit que l'efficacité des processus de croisement intersystème dans les diazines est due au processus non radiatif $S_{n \pi^*} \xrightarrow{\text{wavy}} T_{\pi\pi^*}$. Ceci explique aussi la très faible fluorescence par rapport à la phosphorescence.

Les règles générales formulées par El-Sayed pour le croisement intersystème dans les hétérocycles azotés sont donc schématiquement les suivantes



D) La description des orbitales et des transitions telle que nous l'avons donnée était généralement acceptée jusqu'en 1967. Or en 1968 Clementi ⁽⁹⁾ a réétudié la structure électronique de la pyrazine dans son état fondamental, en utilisant une méthode de champ auto-cohérent pour tous les électrons. Il obtient la classification suivante des orbitales les plus hautes, occupées à l'état fondamental, pour la pyrazine (Figure 7).

	C_{2v}	D_{2h}
— n	a_1	a_g
— π	a_2	b_{1g}
— π	b_1	b_{2g}
— n	a_1	a_g
— π	b_2	
— π	b_1	b_{3u}

Fig. 7

Les orbitales n qui étaient presque dégénérées dans la description précédente ont selon ce calcul des énergies très différentes l'une de l'autre. De plus l'orbitale n de plus basse énergie est, d'après les résultats de Clémenti, localisée sur les atomes d'azote, tandis que l'orbitale n la plus haute en énergie est au contraire fortement délocalisée sur le reste de la molécule. Ce résultat montre que l'approximation qui consiste à décrire les orbitales non liantes dans la pyrazine, comme des combinaisons linéaires des orbitales n (sp_2) de chaque azote n'est pas exacte. La description théorique des états $n\pi^*$ telle qu'elle a été faite précédemment est donc à revoir. Bien que Clémenti n'ait étudié que la pyrazine à l'état fondamental, on peut cependant faire quelques conclusions sur les niveaux excités.

- la transition de plus faible énergie sera bien une transition $n\pi^*$ résultant du passage d'un électron de l'orbitale n la plus haute totalement symétrique à l'orbitale π_{4u}^* anti-liante la plus basse.

D'après les calculs de Clémenti l'orbitale n mise en jeu dans cette transition est délocalisée sur la molécule. La règle de sélection de recouvrement est donc mieux satisfaite que dans l'approximation où l'on considérerait que l'orbitale n était localisée sur l'azote, et la transition doit y gagner en intensité.

- par contre, le deuxième état $n\pi^*$ (interdit, de symétrie B_{2g} dans la description précédente) doit se trouver à une énergie supérieure à celle des états $\pi\pi^*$ ${}^1B_{2u}$ et ${}^1B_{1u}$, du fait que l'orbitale n mise en jeu

dans ce cas a une énergie inférieure aux deux orbitales π liantes les plus hautes.

II - TRAVAUX EXPERIMENTAUX SUR LES SPECTRES ELECTRONIQUES DES DIAZINES.

A) Spectre d'absorption.

Les plus anciennes études ⁽¹⁰⁾ du spectre d'absorption des diazines à l'état gazeux, dans l'ultraviolet proche, mettent en évidence deux système de bandes : l'un diffus, l'autre structuré. Le premier système correspond à la bande d'absorption du benzène à 260 nm et a été attribué à une transition $\pi\pi^*$, tandis que le second système à plus grande longueur d'onde (300-320 nm) a été attribué à une transition $n\pi^*$.

Le caractère $\pi\pi^*$ et $n\pi^*$ de ces bandes d'absorption a été confirmé par l'étude du comportement du spectre dans différents solvants. En particulier, on observe un déplacement de la bande $n\pi^*$ vers les courtes longueurs d'onde et une diminution de la structure vibrationnelle quand on passe du cyclohexane à l'alcool ou à l'eau ⁽¹¹⁻¹²⁾. Ce déplacement vers le bleu est dû selon Kasha ⁽³⁾ à la formation de liaisons hydrogène du type N.... H-O qui stabilisent les doublets libres de l'azote. En milieu suffisamment acide pour former la molécule protonée, la bande $n\pi^*$ se déplace plus loin vers le bleu et peut dans certains cas disparaître.

Une analyse détaillée de la structure vibrationnelle de la bande $n\pi^*$ ⁽¹³⁾ de la pyrazine en phase gazeuse a permis de séparer deux types de bandes : les unes très fines la bande 00 étant résolue à $30\,875\text{cm}^{-1}$ et d'autres plus larges et d'intensité plus faible. ITO ⁽¹³⁾ en concluait que deux transitions $n\pi^*$ entraient en jeu. Toutefois, Innes ⁽¹⁴⁾ a montré qu'il n'y avait en fait dans cette région qu'une seule transition électronique. Les bandes fines représentent une composante permise polarisée suivant l'axe x perpendiculaire au plan de la molécule (le mode le plus actif étant la distorsion angulaire dans le plan $\nu_{6a} \sim 600\text{cm}^{-1}$). Les bandes larges représentent une composante interdite rendue possible par interaction vibronique. La vibration responsable est une déformation hors du plan des liaisons C-H, de symétrie b_{2g} ($\nu_5 \sim 919\text{cm}^{-1}$). La transition vibronique résultante a la symétrie B_{1u} (permise selon l'axe z)

L'analyse vibrationnelle de la bande $n\pi^*$ de la pyrimidine en phase gazeuse a également été faite par Innes ⁽¹⁵⁾. Toutes les bandes de forte intensité ont été attribuées à une seule transition ${}^1B \leftarrow A_1$. Les progressions les plus importantes sont dues aux vibrations totalement symétriques ν_{6a} (distorsion angulaire dans le plan) ($\sim 600\text{ cm}^{-1}$) et ν_{8a} déformation du cycle ($\sim 1000\text{ cm}^{-1}$).

L'analyse vibrationnelle de la bande $\pi\pi^*$ ⁽¹⁶⁾ a été beaucoup moins étudiée que celle de la bande $n\pi^*$. Le mode de vibration le plus actif est le mode de "respiration du cycle" ($\nu_1 \sim 950\text{ cm}^{-1}$).

A plus grande longueur d'onde, dans la région de 370 nm, Goodman et Kasha ⁽¹⁷⁾ observent une absorption très faible dans le cas de la pyrazine en solution dans l'isopentane à 298°K. La bande O-O de cette absorption est située à la même longueur d'onde que la bande O-O de l'émission de phosphorescence. Son coefficient d'absorption est très faible ($3 \cdot 10^{-2}$). La présence de substituants méthyles produit un déplacement du spectre vers le bleu (critère du caractère $n\pi^*$). Pour ces différentes raisons, Goodman et Kasha attribuent cette absorption à la transition $T_{n\pi^*} \leftarrow S_0$.

L'étude du spectre des diazines en phase gazeuse dans l'ultraviolet lointain (150-200 nm) a été faite par Parkin et Innes ⁽¹⁸⁾. La pyrazine présente en dessous de 220 nm trois bandes d'absorption à 196 nm, 180 nm et 162 nm. La pyrimidine présente 4 bandes d'absorption à 193,2, 191,1, 177,5 et 175 nm.

B) Spectre d'émission

La fluorescence de la pyrazine et de la pyrimidine en phase gazeuse, en solution à 298 °K et en phase solide à 77°K a été observée par différents auteurs (Borrensens ⁽⁹⁾ Cohen, Baba, Goodman et Valenti ⁽¹⁹⁾, Logan et Ross ⁽²¹⁾, Cohen et Goodman ⁽²²⁾). La durée de vie de fluorescence de la pyrimidine a été déterminée expérimentalement de l'ordre de 10^{-9} sec. Les rendements quantiques sont très faibles et sont rassemblés sur le tableau III ⁽²²⁾.

Tableau III

Rendement quantique de luminescence de la pyrazine et de la pyrimidine.

	ϕ_F 298°K	ϕ_F 77°K	ϕ_p 77°K
Pyrazine	4.10^{-4}	6.10^{-4}	0,30
Pyrimidine	$2.9.10^{-3}$	$5,8.10^{-3}$	0,14

 ϕ_F 298°K mesurés dans l'isooctane
$$\left. \begin{array}{l} \phi_F \text{ 77°K } \\ \phi_p \text{ 77°K } \end{array} \right\} \text{ mesurés en solution dans un mélange n pentane-méthyl-} \\ \text{cyclohexane (2/1).}$$

Le spectre de phosphorescence de la pyrazine a été observé pour la première fois dans l'EPA à 77°K par Goodman et Kasha ⁽¹⁶⁾ qui ont attribué cette émission à la transition radiative $^3B_{3u} \leftarrow ^1A_g$. La durée de vie de phosphorescence est de 2.10^{-2} sec. Le spectre de phosphorescence a été étudié ensuite dans différentes matrices vitreuses ou cristallines à 77°K par Shimada ⁽²³⁾ et dans des matrices de gaz rares à 4°K par El Sayed ⁽²⁴⁾. La progression vibrationnelle observée fait entrer en jeu la fréquence de distorsion angulaire de 610cm^{-1} . Logan et Ross ⁽²¹⁾ ont également étudié l'émission de phosphorescence en phase gazeuse de la pyrazine excitée dans sa bande $n\pi^*$ à 313 nm. Des mesures de polarisation de phosphorescence faites par Krishna et Goodman ⁽²⁵⁾ ont confirmé les prédictions théoriques de Sidman ⁽⁷⁾ selon lesquelles la phosphorescence devait être polarisée suivant l'axe N-N (z).

Des études analogues du spectre de phosphorescence de la pyrimidine à 77°K dans différents solvants ont été faites par Shimada ⁽²⁶⁾. La durée de vie de phosphorescence à 77°K est de l'ordre de 10^{-2} sec.

CONCLUSION

Les diazines ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux de spectroscopie. Les états électroniques atteints par absorption de la lumière de $240 \text{ nm} < \lambda < 330 \text{ nm}$ sont connus : les diazines possèdent dans cette région deux niveaux singulets $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ relativement bien séparés. Ceci a l'avantage de permettre l'excitation sélective de l'une ou l'autre transition et d'étudier indépendamment les réactions pouvant se produire à partir de l'un ou l'autre des deux états excités.

Cependant les rendements quantiques d'émission ne rendent pas compte de toute l'énergie absorbée et les processus non radiatifs sont mal connus ; il était donc intéressant de mettre en évidence pour ces composés des phénomènes de "relaxation chimique" c'est-à-dire de prouver la possibilité de formation d'isomères instables, capables de conduire la molécule excitée à l'état fondamental.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- (1) L. GOODMAN et H. SCHULL - J.Chem.Phys. 27 1388 (1957)
- (2) G. FAVINI, I.VANDONI et M. SIMONETTA - Theor.Chim. Acta 3 45 (1965)
- (3) M.KASHA dans Light and Life - The Johns Hopkins Press - 1961 p.31.
- (4) K.K. Innes, J.P. BYRNE et I.G. ROSS - J.Mole.Spectr. 22 125 (1967)
- (5) M. MC WEENY et T.E. PEACOCK - Proc. Phys.Soc. London A70 41 (1957)
- (6) L. GOODMAN - J. Mol. Spectr. 6 109 (1961)
- (7) J.W. SIDMAN - J. Mol. Spectr. 2 333 (1958)
- (8) M.A. EL-SAYED - J.Chem. Phys. 38, 2834 (1963)
- (9) E. CLEMENTI - Chem. Rev. 68 341 (1968)
- (10) F. HALVERSON et R.C. HIRT- J. Chem. Phys. 17 1165 (1949)
- (11) F. HALVERSON et R.C. HIRT- J.chem. Phys. 19 711 (1951)
- (12) S.F. MASON - J. Chem. Soc. (1959) 1240
- (13) M. ITO, R. SHIMADA, T.KURAISHI et W.MIZUSHIMA - J. Chem. Phys. 25 597 (1958) , 26 1508 (1957)
- (14) K.K. INNES, J.D. SIMMONS et S.G. TILFORD - J. Mol. Spectr. 11 257(1963)
- (15) K.K. INNES, H.D. MC SWINEY, J.D. SIMMONS, S.G. TILFORD - J. Mol. Spectros. 31 76 (1969)
- (16) R.C. HIRT - Spectrochimica Acta 12, 114(1958)
- (17) L. GOODMAN et M. KASHA - J. Mol. Spectr. 2 5865 (1958)
- (18) J.E. PARKIN et K.K. INNES - J. Mol. Spectr. 1 407 (1958)
- (19) H.C. BORRENSSEN - Acta Chem. Scand. 17 961 (1963)
- (20) H.BABA, L. GOODMAN et P.C. VALENTI - J. Am. Chem. Soc. 88 5910 (1966)
- (21) M. LOGAN et I.G. ROSS - J. Chem. Phys. 43 2933 (1965)
- Acta Phys. Polonica 34 721 (1968)

- (22) B. COHEN et L. GOODMAN - J. Chem. Phys. 46 713 (1957)
- (23) R. SHIMADA - Spectrochim. Acta 17 14 (1961)
- (24) G.W. ROBINSON et M.A. EL SAYED - Mol. Phys. 4 273(1961)
- (25) V. G. KRISHNA et L. GOODMAN - J. Chem. Phys. 36 2217 (1962)
- (26) R. SHIMADA - Spectrochim. Acta 17 30 (1961)

C H A P I T R E I I I

ETUDE QUALITATIVE DE LA PHOTOISOMERISATION A 253,7 nm DE QUELQUES DIAZINES EN PHASE GAZEUSE.

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Produits chimiques.

La pyrazine, la pyrimidine et leurs dérivés méthylés utilisés pour notre étude étaient des produits commerciaux (KOCH et LIGHT ; ALDRICH).

Dans un certain nombre d'expériences, la pyrazine et la pyrimidine ont été séchées sur oxyde de baryum. La pyrimidine qui contenait en impuretés la pyrazine et la pyridine a été purifiée au préalable par chromatographie en phase gazeuse.

La 2-méthylpyrazine contenait comme impureté la pyrazine (1%) et n'a pas été purifiée. Les diméthylpyrazines contenaient également une petite quantité de méthylpyrazine. Signalons que dans nos conditions analytiques, la 2,5-et la 2,6-diméthylpyrazine sont mal séparées et il est possible que chacune d'elle pouvait contenir l'autre en impureté.

Les 2,5-et 4,5-diméthylpyrimidine synthétiques ont été mises à notre disposition par Monsieur le Professeur Bredereck (que nous tenons à remercier très vivement).

Sources de lumière

Les lampes utilisées dans cette étude étaient des lampes à vapeur de mercure basse pression (type Gallois) ou moyenne pression (Hanovia) 200 W). On en éliminait la lumière de $\lambda < 200$ nm et $\lambda > 270$ nm par un filtre de chlore gazeux. (l = 4 cm, p = 1 atm.)

Cellules d'irradiation

La forme des cellules d'irradiation (en particulier le trajet

optique utilisé) était choisie pour chaque composé, en fonction de son coefficient d'absorption à 253,7 nm et de sa tension de vapeur à la température ordinaire, de façon à se placer le plus près possible des conditions d'absorption totale. (Fig.1)

- Pour la pyrazine et la 2-méthylpyrazine, la tension de vapeur ($p \sim 7$ torr à 20°C) et le coefficient d'absorption à 253,7 nm ($\epsilon \sim 5000 \text{ l M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) étaient suffisants pour permettre une absorption totale de la lumière ($> 99\%$) sur un parcours optique de 1 cm. Les cuves d'irradiation étaient des ampoules cylindriques de quartz ou des cuves de spectrophotométrie selon les schémas A et B de la Fig.1.

- Pour la pyrimidine, le coefficient d'absorption à 253,7 nm est $300 \text{ l M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dans ce cas, les expériences ont été faites dans des cuves cylindriques de 5 cm de trajet optique (schéma C). Dans ces conditions, $\sim 80\%$ de la lumière seulement était absorbée par la pyrimidine.

- Les diméthylpyrazines ont des tensions de vapeur plus faibles que les composés précédents. Les cellules d'irradiation étaient des cellules en T de 25 cm de chemin optique et de 80 cm^3 de volume (schéma D).

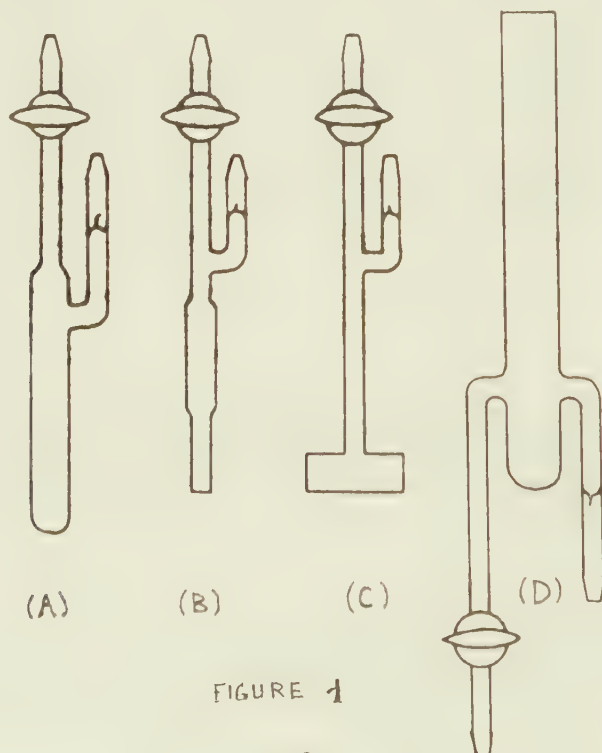


FIGURE 1

Les cellules étaient remplies sous vide (5.10^{-4} torr) à température constante, par la vapeur de substances préalablement dégazées.

Analyse.

Après irradiation, le contenu de la cellule était distillé sous vide dans un petit volume d'eau ($0,2 \text{ cm}^3$). La solution ainsi obtenue, contenait le produit de départ non transformé et les produits volatils formés par photolyse. Cette solution aqueuse était analysée par chromatographie en phase gazeuse. L'eau a été choisie comme solvant **parce que** d'une part les bases azotées y sont très solubles, et d'autre part, l'eau n'étant pas détectée par le détecteur à ionisation de flamme, ces chromatogrammes ne sont constitués que de pics correspondant aux composés organiques présents dans la solution. Une autre méthode, utilisée dans le cas de la pyrimidine, consistait à transférer dans une cellule conçue pour l'injection directe d'un gaz, la totalité du produit irradié.

L'appareil de chromatographie en phase gazeuse utilisé était un appareil Perkin-Elmer F 6 2F avec détecteur à ionisation de flamme. On employait une colonne de carbowax 1500 chauffée à 100°C et parcourue par un débit d'azote de 80 cm^3 par minute.

Les produits qu'on voulait caractériser pouvaient être recueillis à la sortie de la colonne. La quantité de composés recueillis étant très faible, ils étaient identifiés par leur spectre d'absorption U.V, tracé au moyen d'un spectrophotomètre Zeiss PMQII, en utilisant des microcuves permettant un parcours optique de 2 cm pour des volumes de solution de $0,5 \text{ cm}^3$. Ceci nous permettait de pouvoir recueillir et faire des mesures sur des quantités de composés de l'ordre de 10^{-3} mg. Ce procédé présentait l'inconvénient de ne pouvoir obtenir le spectre UV du seul composé étudié ; on recueillait également des produits provenant de la phase stationnaire de la colonne, ce qui donnait lieu à une absorption parasite vers les courtes longueurs d'onde. Il était donc nécessaire pour pallier à cette absorption, de faire une expérience témoin dans les mêmes conditions en injectant dans l'appareil de chromatographie, l'eau pure.

II - PYRAZINE

La pyrazine irradiée en phase gazeuse à 253,7 nm donne naissance en majeure partie à la pyrimidine et à un polymère



Cette réaction n'a lieu qu'en phase gazeuse et ne se produit ni en solution liquide ni en solution solide(*).

Dans un solvant hydrocarboné ou un alcool, on observe cependant une consommation de pyrazine (Φ - pyrazine = 0,12 dans le méthanol à 254 nm). Les chromatogrammes de ces solutions irradiées (en particulier la pyrazine dans le cyclohexane) ~~présentent~~ un grand nombre de pics, l'un d'entre eux correspondant dans ce cas au bicyclohexyle. Il semble donc que la pyrazine irradiée en solution conduise à la formation d'autres produits que l'isomère, résultant en particulier de réactions radicalaires consécutives à l'arrachement d'atomes d'hydrogène.

Après irradiation de la pyrazine à 77°K dans un verre de méthylcyclohexane -3- méthylpentane (3/1), on n'a pas mis en évidence la formation de pyrimidine.

Signalons également qu'il n'a pas été isolé de pyrimidine par irradiation γ de la pyrazine en phase gazeuse (dose = $3,4 \cdot 10^{18}$ eV)

(*) Nous avons décrit dans une première note ⁽¹⁾ l'isomérisation en pyrimidine de la pyrazine irradiée en solution à 254 nm. En fait nous observions l'isomérisation de la pyrazine en phase gazeuse au-dessus de la solution.

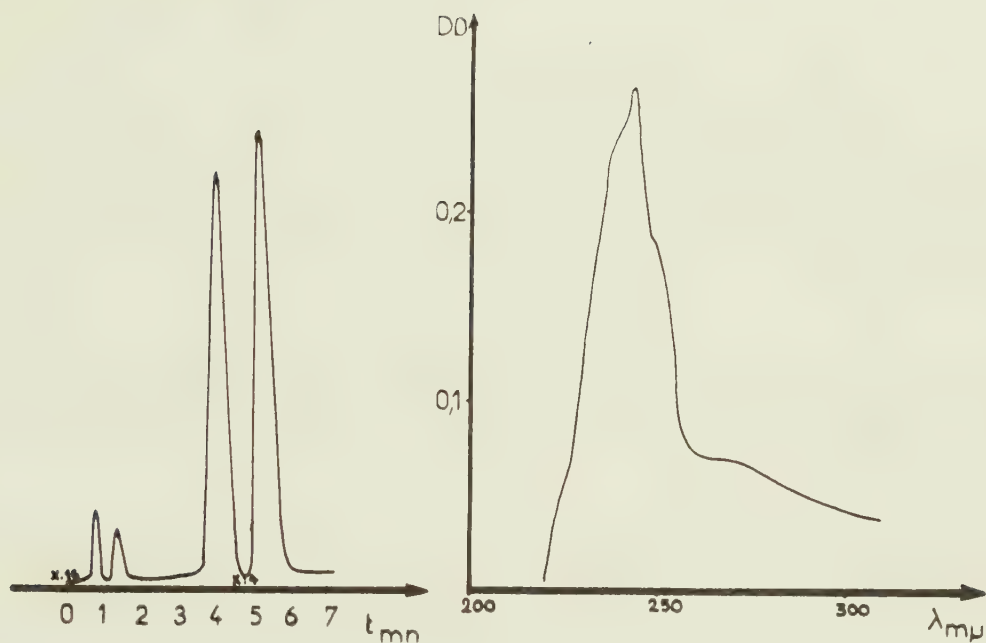


Fig 2

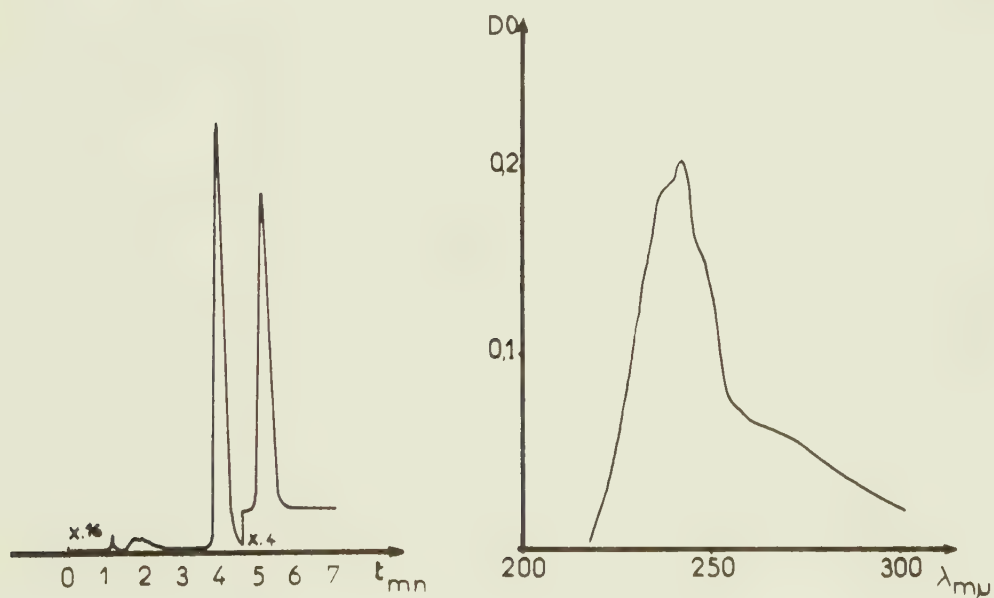


Fig 3

Identification par analyse chromatographique et détermination du spectre d'absorption de la pyrimidine formée par irradiation de la pyrazine. Fig.2 produit de photolyse. Fig.3 expérience témoin.

A) Mise en évidence de la formation de pyrimidine.

Les chromatogrammes des solutions aqueuses de pyrazine irradiée, présentent, outre un pic correspondant à un produit léger non identifié et présent en faible quantité, un pic d'un composé dont le temps de rétention est identique à celui de la pyrimidine et qui n'en est pas séparé.

Afin de le caractériser ce composé a été recueilli à la sortie de la colonne de chromatographie. Le spectre de la solution dans l'eau du produit élué a été tracé. Il correspond à celui de la pyrimidine donné dans la littérature (2).

Etant donné que les conditions de séparation et de récupération de si faibles quantités sont délicates, nous avons voulu nous assurer que la pyrimidine synthétique chromatographiée et recueillie à partir d'un mélange témoin de même composition que la solution des produits d'irradiation, conduisait à un spectre d'absorption identique à celui du produit d'irradiation (Fig. 2 et 3).

La pyrimidine ainsi caractérisée après chromatographie, pouvait résulter d'une transformation d'un composé instable sur la colonne ou dans le bloc d'injection. Pour prouver que la pyrimidine était présente dans la pyrazine irradiée à 253,7 nm, nous avons comparé le spectre d'une solution aqueuse de pyrazine photolysée au spectre d'un mélange témoin de pyrazine et de pyrimidine de concentration voisine. Sur la Fig. 4 sont représentés les spectres de la pyrazine et de la pyrimidine en solution dans l'eau. Sur la Fig. 5 sont tracés les spectres de la solution aqueuse de pyrazine irradiée et celui du mélange témoin. Ils sont identiques. On peut également remarquer sur la Fig. 5, que dans la région comprise entre 200 et 350 nm, il n'apparaît pas d'autre absorption. La solution de pyrazine irradiée est formée presque uniquement d'un mélange de pyrazine et de pyrimidine comme l'indiquaient les analyses chromatographiques.

En conclusion, dans ces expériences, nous avons mis en évidence la formation photochimique de pyrimidine à partir de la pyrazine.

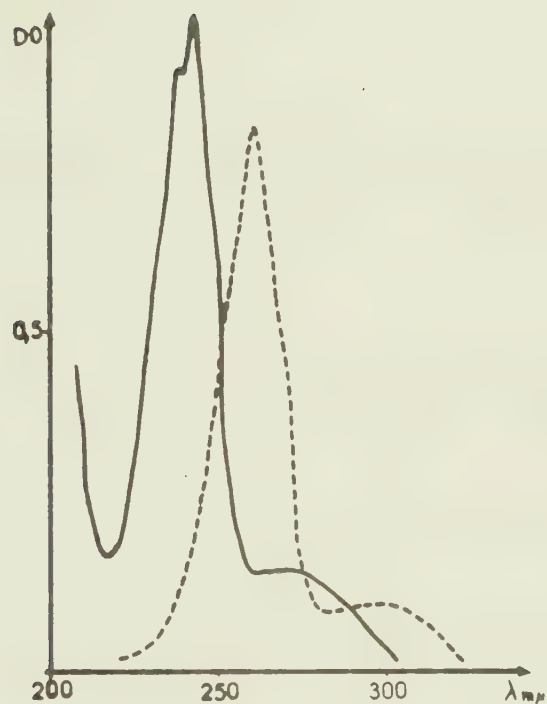


Fig. 4

Spectre d'absorption U.V de solutions aqueuses

----- pyrazine $C = 1,25 \cdot 10^{-3}$ M/litre $l = 0,1$ cm
 ——— pyrimidine $C = 3 \cdot 10^{-3}$ M/litre $l = 0,1$ cm.

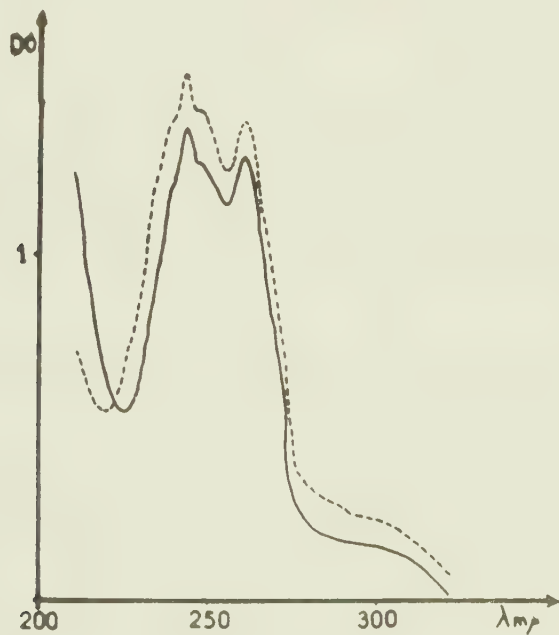


Fig.5

Spectre d'absorption

----- d'une solution aqueuse des produits de photolyse
 ——— d'un mélange témoin de pyrazine et de pyrimidine.

Cependant, si la pyrimidine est le principal produit volatil de photolyse, on peut constater que lors de irradiations, il se dépose un produit solide sur les parois de la cellule.

B) Formation de polymère

Nous n'avons pas élucidé la composition et la structure du polymère, mais nous avons fait plusieurs observations qualitatives que nous allons décrire ici.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

	C%	H%	N%
Photopolymère	60,57	5,08	28,69
Pyrazine	60	5	35

Les résultats montrent la présence de 5% d'oxygène (calculée par différence.). Ceci peut indiquer une oxydation du polymère à l'air ou peut résulter de la présence dans l'échantillon d'acétone (avec lequel on a extrait le polymère).

Ce polymère est presque totalement soluble dans l'acétone et en partie dans l'alcool. Son spectre d'absorption présente un épaule-ment à 260 nm (Fig. 6) Son spectre infrarouge révèle la présence de liaison $C \equiv N$ (2200 cm^{-1}) et peut être de liaison $=N-H$ (imine) . On ne peut pas exclure la présence d'eau dans la pastille de KBr. (Fig.7)

Lorsqu'on met le polymère en solution dans HCl dilué, et qu'on pratique la réaction de la 2,4-dinitrophénylhydrazine, on obtient un précipité de 2,4-dinitrophénylhydrazone. En ajoutant de la potasse on observe une coloration lie de vin. En neutralisant la solution acide par de la soude il y a dégagement d'ammoniaque . Cette expérience indiquerait la présence dans le polymère de la fonction imine qui, en solution acide, serait hydrolysée en fonction cétone ou aldéhyde.

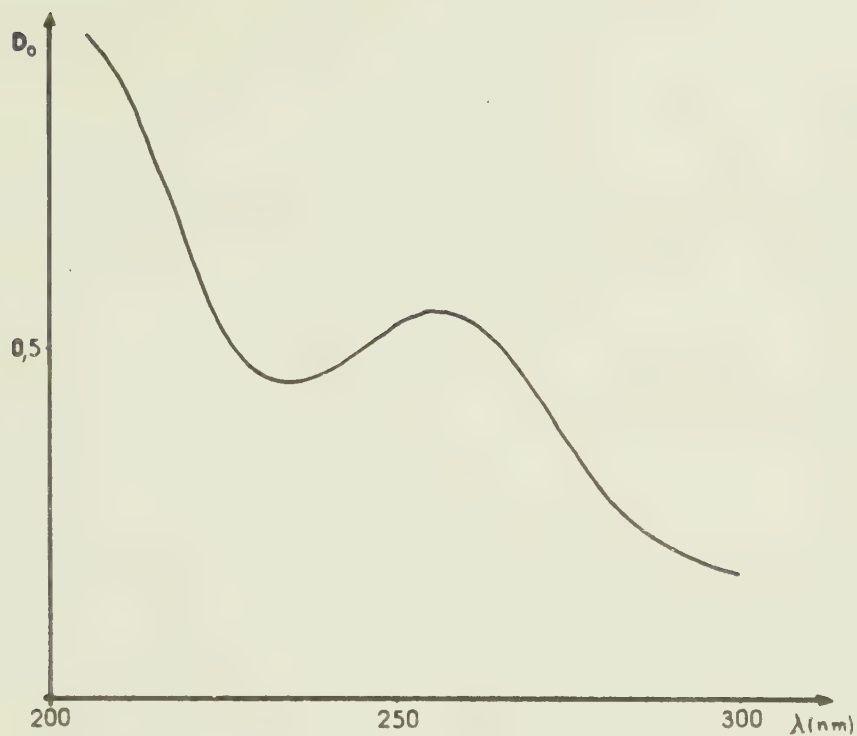


Fig. 6

Spectre d'absorption du polymère formé par irradiation de la pyrazine

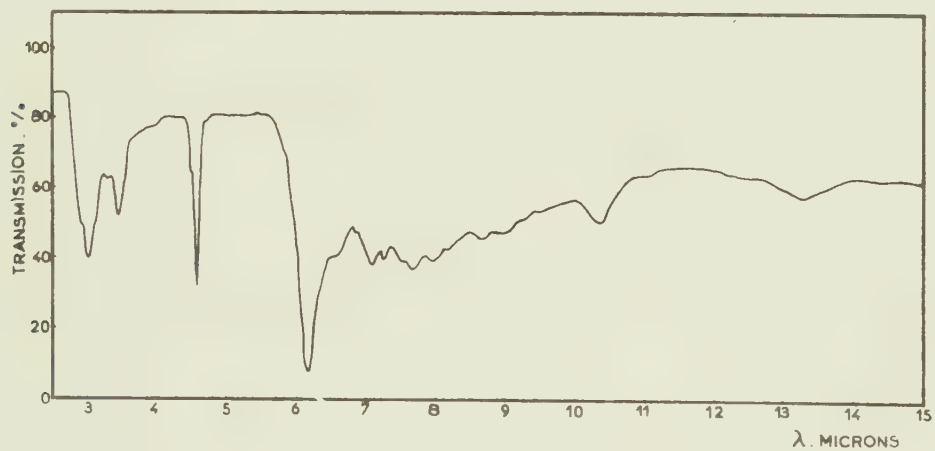


Fig.7

Spectre I.R. du photopolymère de la pyrazine (pastille de KBr)

C) Produits légers.

Nous avons détecté dans la pyrazine irradiée en phase gazeuse de très petites quantités de HCN (test à l'acide picrique)⁽³⁾ et également d'acétylène.

III - DERIVES METHYLES DE LA PYRAZINE.

A) 2-Methylpyrazine

La photolyse à 253,7 nm de la 2-méthylpyrazine en phase gazeuse conduit à la formation de 3 nouveaux composés. Les chromatogrammes des solutions aqueuses de 2-méthylpyrazine irradiées comportent 3 nouveaux pics: I,II,III(Fig. 8). Le composé correspondant au pic 1 est très mal séparé de la 2-méthylpyrazine de départ et n'a pas été identifié. Les composés correspondant aux pics II et III ont été identifiés respectivement à la 4-méthylpyrimidine et à la 5-méthylpyrimidine par comparaison avec des échantillons synthétiques. Sur le tableau I, nous avons rassemblé les valeurs des points d'ébullition, la longueur d'onde d'absorption maximum de la bande $\pi\pi^*$ en solution dans l'eau, et le temps de rétention dans nos conditions d'analyse pour ces différents composés.

Tableau I

	PE (°C)	λ_{max} (nm)	T _R (min)
Pvrazine	118	260	7.2
2-Methylpyrazine	135	271	9.5
2-Méthylpyrimidine	138	248	
4-Méthylpyrimidine	141	244	12.4
5-Méthylpyrimidine	152	252	16,3

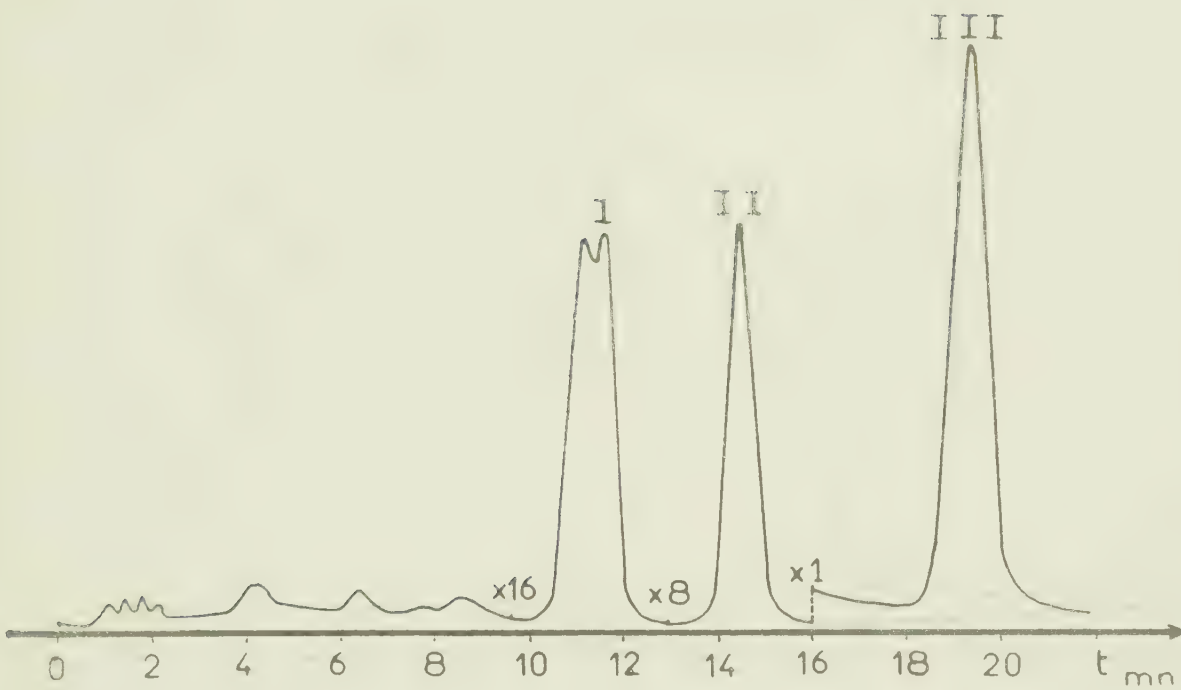


Fig. 8
Analyse chromatographique de la solution aqueuse de
2-méthylpyrazine irradiée à 253,7 nm.

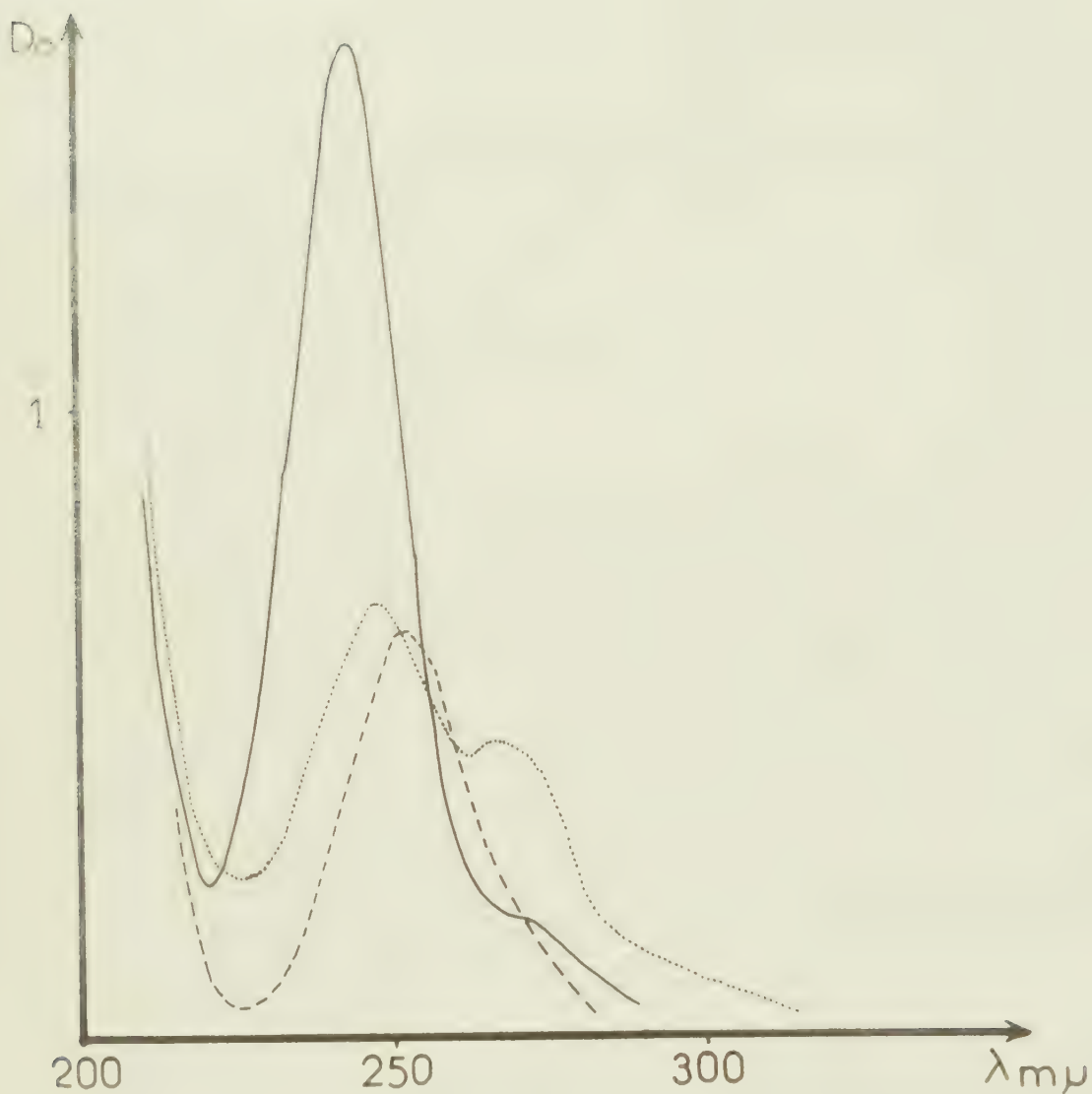
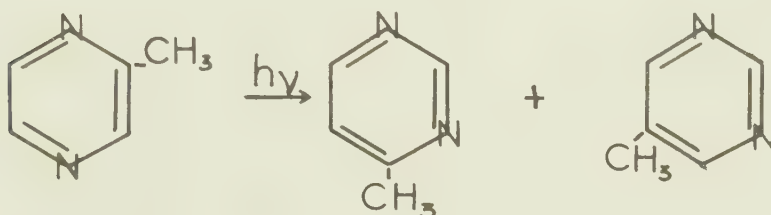


Fig. 9

- Spectre d'absorption de la solution aqueuse de 2-méthylpyrazine irradiée à 253,7 nm
- Spectre d'absorption de la 5-méthylpyrimidine ($2,5 \cdot 10^{-4}$ M) en solution dans l'eau.
- Spectre d'absorption de la 4-méthylpyrimidine ($5 \cdot 10^{-4}$ M) en solution dans l'eau .

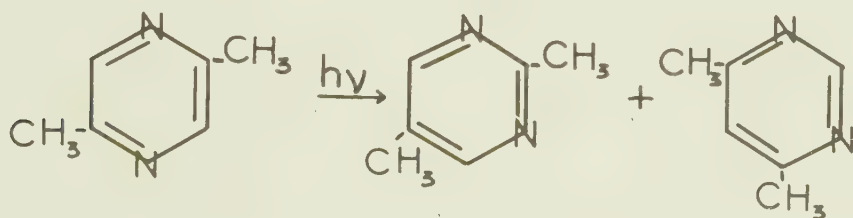
Le spectre de la solution aqueuse de 2-méthylpyrazine irradiée à 253,7 nm présente un maximum à 248 nm (Fig.9). Il est probable que ceci est dû aux méthylpyrimidines présentes dans la solution. Les composés II et III ont été recueillis après chromatographie et leur spectre d'absorption présente un maximum respectivement à 243 et à 251 nm. La 4-méthylpyrimidine et la 5-méthylpyrimidine sont formés dans le rapport 3/1. Ce rapport reste constant pour différents temps d'irradiation.



B) Diméthylpyrazines

1°) 2,5-diméthylpyrazine

L'irradiation à 253,7 nm de la 2,5-diméthylpyrazine conduit à la formation de deux nouveaux composés. Ces produits d'irradiation ont été identifiés à la 4,6-diméthylpyrimidine et à la 2,5-diméthylpyrimidine par chromatographie en phase gazeuse et spectrophotométrie, en comparant avec des échantillons synthétiques. Sur le tableau II sont notés le point d'ébullition, la longueur d'onde d'absorption maximum en solution dans l'eau et le temps de rétention de chaque composé dans nos conditions expérimentales.

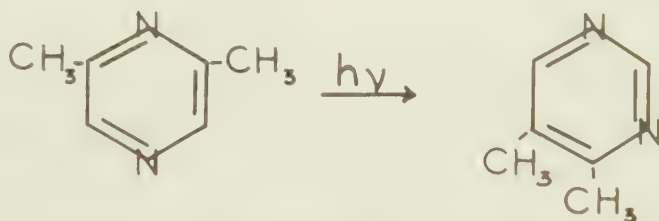


Sur les chromatogrammes des solutions aqueuses de 2,5-diméthylpyrazine irradiée, on peut également déceler la présence de 4,5-diméthylpyrimidine (en quantité 100 fois plus faible que les 2 autres diméthylpyrimidines). La 4,5-diméthylpyrimidine pouvait provenir de l'irradiation de la 2,6-diméthylpyrazine qui peut être présente dans la 2,5-diméthylpyrazine utilisée (voir 2° ci-dessous).

La 2,5-diméthylpyrimidine et la 4,6-diméthylpyrimidine sont formés dans le rapport 2/1. Ce rapport est indépendant de la durée de l'irradiation.

2°) 2,6-diméthylpyrazine

Lorsqu'on irradie à 253,7 nm la 2,6-diméthylpyrazine en phase gazeuse, on observe la formation d'un seul composé par analyse chromatographique. Ce composé a le même temps de passage et le même spectre d'absorption UV que la 4,5-diméthylpyrimidine. La quantité obtenue par irradiation est du même ordre de grandeur que celle de la 4,6-diméthylpyrimidine dans le cas de l'irradiation de la 2,5-diméthylpyrazine.



Bien que dans ce cas, on puisse exclure la formation de la 2,5-et de la 4,6-diméthylpyrimidine mise en évidence dans le cas précédent, il faut cependant remarquer que, ni pour la 2,5-diméthylpyrazine, ni surtout pour la 2,6-diméthylpyrazine on ne saurait exclure totalement la formation de 2,4-diméthylpyrimidine. Ne disposant pas d'échantillon synthétique, nous n'avons pas pu déterminer son temps de rétention dans nos conditions d'analyse chromatographique. Il est possible que ce composé soit très mal séparé des diméthylpyrazines de départ étant donné son point d'ébullition (Tableau II).

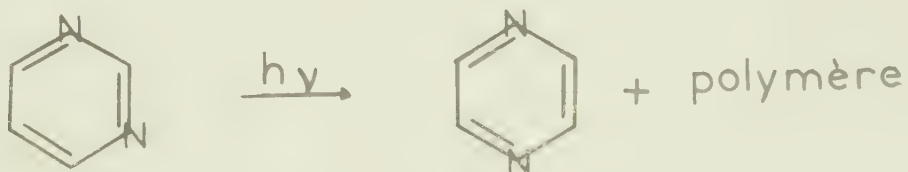
Tableau II

	PE (°C)	$\lambda_{\max}$ (nm)	T _R (min)
2,5-diméthylpyrazine	155	275	14,5
2,6-diméthylpyrazine	156	276	14,8
2,4-diméthylpyrimidine	146		
2,5-diméthylpyrimidine			18,1
4,6-diméthylpyrimidine	159	246	17
4,5-diméthylpyrimidine	177	251	28,5

Après avoir mis en évidence la formation de pyrimidines à partir de la pyrazine et de ses dérivés méthylés, nous avons étudié la réaction inverse.

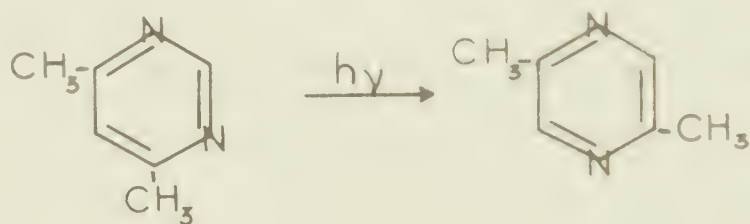
IV - PYRIMIDINE.

La pyrimidine irradiée en phase gazeuse à 253,7 nm conduit à la formation de pyrazine.



A côté de l'isomère formé en quantité plus faible que dans la réaction inverse précédemment décrite, il se forme également un polymère qui se dépose sur les parois de la cellule d'irradiation. Les spectres d'absorption UV et IR de ce dépôt sont tracés sur les figures 10 et 11.

Quelques expériences ont également été faites avec la 4,6-diméthylpyrimidine en phase gazeuse. La 2,5- et la 2,6-diméthylpyrazine sont mal séparées dans nos conditions d'analyse chromatographique ($T_R = 13'3$ et $13'8$). On obtient cependant un produit dont le temps de rétention correspond à la 2,5-diméthylpyrazine.



Remarquons que l'on observe pas la formation de diméthylpyrimidines en particulier de 4,5-diméthylpyrimidine qui correspondrait à l'inversion de 2 atomes de carbone en position voisine.

γ - CONCLUSION

Nous avons décrit dans ce chapitre une nouvelle réaction photochimique. Cette réaction se traduit par un déplacement d'atome d'azote dans la pyrazine, la pyrimidine et leurs dérivés méthylés. Le déplacement induit par le rayonnement ultra-violet est un déplacement 1,2 c'est à dire une inversion de 2 atomes d'azote et de carbone en position adjacente. Cette réaction est réversible.

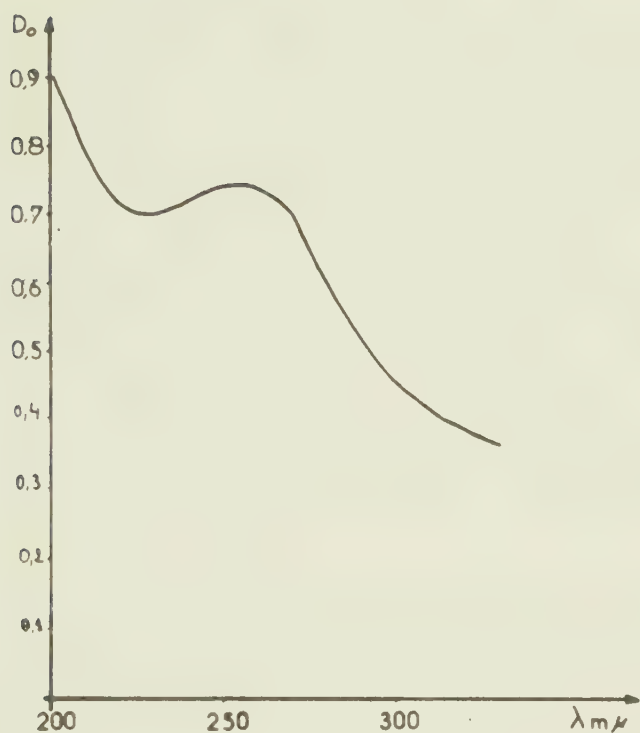


Fig. 10

Spectre d'absorption du polymère formé par irradiation UV de la pyrimidine

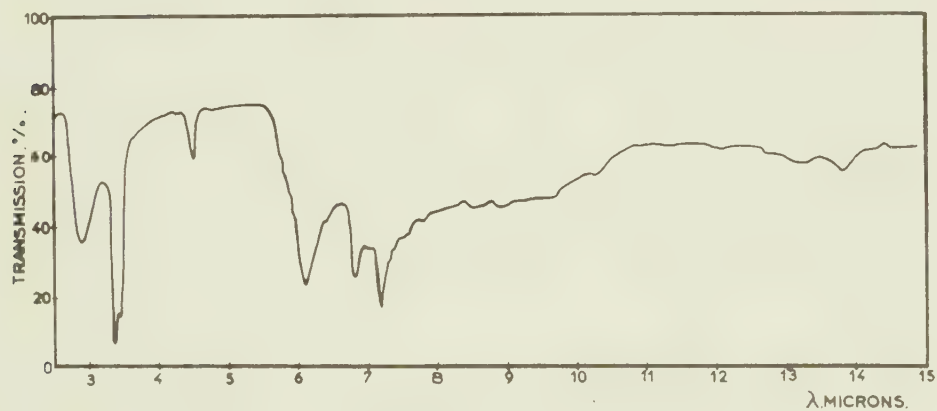


Fig.11

Spectre I.R du polymère formé par irradiation UV de la pyrimidine.
(Pastille de KBr).

La transposition que nous observons présente de grandes analogies avec les réactions photochimiques observées pour le benzène et ses dérivés méthylés. Il semble que l'isomérisation observée soit comme dans le cas des composés benzéniques, due à un réarrangement intramoléculaire : en effet, étant donné la faible quantité de produits de fragmentation obtenue, il est peu probable qu'une réaction radicalaire (coupure du cycle et synthèse du noyau aromatique à partir des fragments) puisse conduire à la transposition observée. On peut donc faire l'hypothèse que le mécanisme chimique est dans notre cas le même que dans le cas des dérivés du benzène. Au chapitre I il a été décrit comment les différents groupes de chercheurs ont supposé, puis mis en évidence, dans certains cas, la formation d'isomères de valence du benzène comme composés intermédiaires responsables de la transposition.

Dans le cas de la pyrazine et de la pyrimidine nous n'avons pas isolé de composés stables qui pourraient être les analogues azotés des isomères de valence du benzène. Nous avons alors voulu rechercher par la méthode de photolyse éclair la formation d'espèces instables^(*). Une absorption transitoire dans la région de 220 nm a été observée après photolyse éclair de la pyrazine et de la pyrimidine, en phase gazeuse sous atmosphère d'azote. Mais l'isomérisation se faisait avec un rendement trop faible par rapport à la disparition du produit de départ, et la région des courtes longueurs d'onde étant à la limite de la région de l'utilisation de l'appareil, les résultats sont trop flous pour qu'aucune conclusion puisse en être extraite.

Cependant, en examinant les résultats obtenus lors de la photolyse des dérivés diméthylés de la pyrazine, on peut obtenir une indication sur l'intermédiaire le plus probable dans la réaction.

(*) Cette étude a été faite grâce à l'amabilité de M. Lindquist qui a mis à ma disposition l'appareil de photolyse éclair qu'il a construit et qui m'a initiée à la technique. Je tiens à le remercier ici aussi.

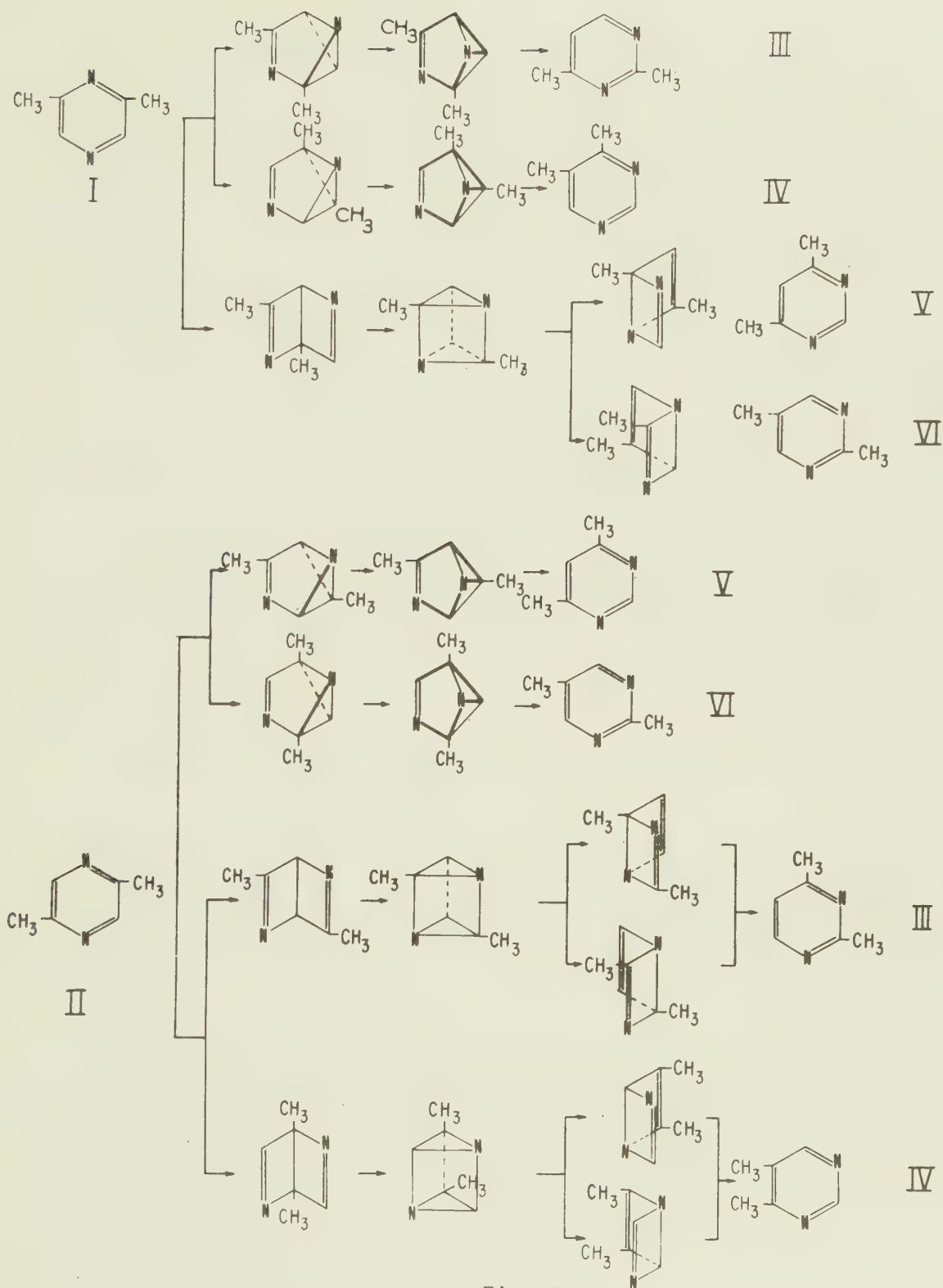


Fig. 12

On observe en effet la formation sélective de certains isomères de la pyrimidine selon le composé de départ ; ainsi :

- la 2,5-diméthylpyrazine conduit seulement à la 2,5-et à la 4,6-diméthylpyrimidine .
- la 2,6-diméthylpyrazine conduit uniquement à la formation de 4,5-diméthylpyrimidine .

En supposant que l'intermédiaire de l'isomérisation est comme pour le benzène, soit le benzvalène, soit le benzène de Dewar et le prismane, on peut voir sur la figure 12 que le passage

- 1) par un benzvalène diazoté conduirait à partir de la 2,5-diméthylpyrazine à la 2,5-et à la 4,6-diméthylpyrimidine , et à partir de la 2,6-diméthylpyrazine à la 2,4-et à la 4,5-diméthylpyrimidine.
- 2) par l'analogue diazoté du benzène de dewar et du prismane, conduirait à partir de la 2,5-diméthylpyrazine à la 2,4-et à la 4,5-diméthylpyrimidine, ou à partir de la 2,6-diméthylpyrazine à la 2,5-et à la 4,6-diméthylpyrimidine.

Il semble donc que les résultats expérimentaux sont en accord avec la formation intermédiaire d'un homologue diazoté du benzvalène.

Dans le cas de la pyrimidine, la formation de 2,5-diméthylpyrazine à partir de la 4,6-diméthylpyrimidine, est également en accord avec le passage par l'intermédiaire d'un homologue diazoté du benzvalène. Il semble donc que le mécanisme de l'isomérisation soit identique qu'on parte de la pyrazine ou de la pyrimidine.

Cette conclusion est en accord avec les résultats obtenus sur le benzène ou les xylènes, pour lesquels les différents auteurs considèrent que l'isomérisation passe par l'intermédiaire du benzvalène dans le cas des irradiations dans le premier état $\pi\pi^*$ excité.

Remarque

Quelques expériences ont été également faites avec la pyridazine. La pyridazine a été irradiée en phase gazeuse à 248nm et à 80°C (Ceci afin d'obtenir une tension de vapeur suffisante). On observe la formation de pyrazine et de pyrimidine dans le rapport 1/3 . Ce cas semble se distinguer de deux autres composés car on observe non seulement le déplacement en 1,2 mais également en 1,3 des atomes d'azote.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- (1) F. LAHMANI , N.IVANOFF et M. MAGAT - Compt. Rend. Ac. 263 1005 (1968)
- (2) S.F. MASON - J. Chem. Soc. 1240 (1959)
- (3) F.B. FISHER et J.S. BROWN - Anal. Chem. 24, 1440 (1952)

CH A P I T R E I V

ETUDE QUANTITATIVE DE LA PHOTOISOMERISATION

DES DIAZINES.

A la suite de la mise en évidence de l'isomérisation photochimique des diazines, nous avons entrepris l'étude du mécanisme de cette isomérisation ainsi que celui de la décomposition des diazines, et tenté de déterminer la nature de l'état électronique responsable de ces réactions. Pour cela, nous avons déterminé les rendements quantiques de disparition du produit de départ et de formation d'isomères en fonction des différents paramètres expérimentaux, en particulier de l'énergie d'excitation et de la pression. Cette étude cinétique a surtout été faite en détail dans le cas de la pyrazine (*) et de façon complémentaire seulement, dans le cas de la pyrimidine.

I - PARTIE EXPERIMENTALE.

Photolyse

Les études quantitatives ont été faites en utilisant 3 sources de lumière ultraviolette différentes :

1°) Pour les expériences en lumière monochromatique, on utilisait une lampe à vapeur de mercure très haute pression (Osram SP 200) et un monochromateur à réseau (Bausch et Lomb) . L'ouverture de fente adoptée correspondait à une bande passante de 9,6 nm.

2°) Dans une autre partie du travail, on a employé une lampe à vapeur de mercure moyenne pression (Hanovia 200 Watts) dont on éliminait les longueurs d'onde supérieures à 280 nm et inférieures à 200 nm par un filtre de chlore gazeux. ($p = 1 \text{ atm.}$, $l = 4 \text{ cm}$)

(*) Une partie de ces expériences a été faite par Marie-Paule Pileni et est décrite dans sa thèse de spécialité.

On maintenait la cellule de photolyse à température constante pendant la durée de l'irradiation à l'aide d'une enceinte thermostatée (qui permettait aussi de faire varier la température de l'échantillon entre 20 et 120°C)

3°) Enfin, une série d'expériences a été faite dans un réacteur photochimique Rayonet équipé de lampes à vapeur de mercure basse pression pour les irradiations à 253,7 nm, et de lampes au phosphore pour les irradiations à $\lambda > 300$ nm.

Dans tous les cas l'intensité de la lumière était déterminée par actinométrie au ferrioxalate, selon la méthode de Parker.

Cellules d'irradiation et remplissage.

Pour les expériences à 253,7 nm, on utilisait les cellules d'irradiation décrites au chapitre précédent.

Dans le cas des irradiations à $\lambda > 300$ nm, les effets observés étant très faibles et le coefficient d'absorption des diazines plus petit, les cellules étaient des tubes de pyrex de 5,4 cm de diamètre et d'un volume d'un litre.

Dans l'étude de l'effet de l'addition de gaz étrangers, un banc à vide était utilisé pour introduire le gaz à une pression donnée dans la cellule. Notons que pour ces expériences, on attendait que l'équilibre thermique soit atteint avant d'irradier, ce qui demandait un laps de temps variant de deux heures à seize heures selon la pression de gaz introduite dans la cellule.

Analyses quantitatives.

Le calcul des rendements quantiques $\Phi = \frac{n}{I_t}$ nécessite la détermination d'une part, de n, nombre de molécules formées ou disparues et d'autre part de I_t , nombre de quanta absorbés par l'échantillon.

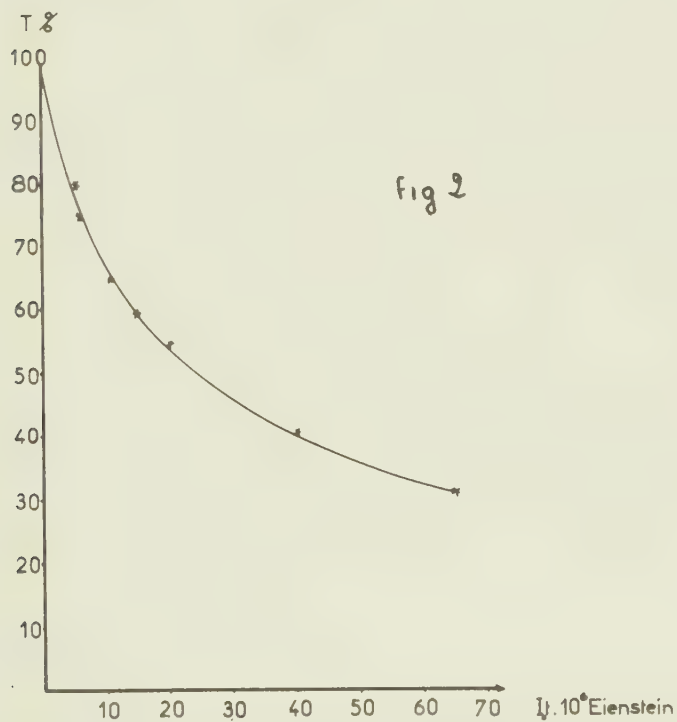
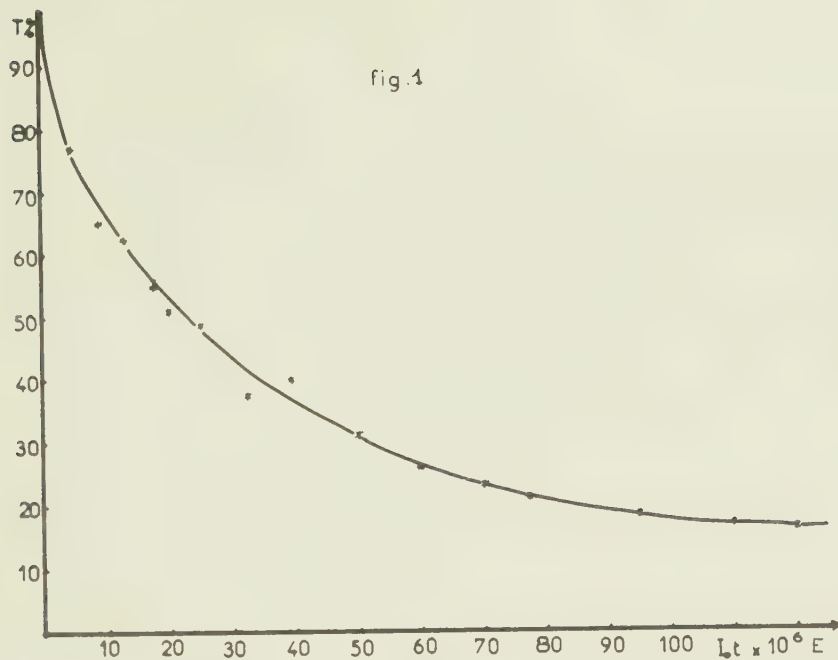
1°) Détermination du nombre de molécules formées ou disparues:

- la formation d'isomères était suivie quantitativement par chromatographie en phase gazeuse, dans des conditions identiques à celles décrites au chapitre précédent, par comparaison avec des échantillons témoins de concentration connue.

- la disparition du produit initial était déterminée par spectrophotométrie. Les cellules utilisées étaient alors surmontées d'une cuve de spectrophotométrie maintenue dans l'obscurité pendant l'irradiation, pour éviter les erreurs dues au dépôt de polymère (voir plus loin).

2°) Détermination du nombre de quanta réellement absorbés par l'échantillon.

Ce nombre était différent de celui qu'on calcule par l'actinométrie au ferrioxalate ($I_0 t$). En effet, comme nous l'avons déjà vu, il se dépose au cours de l'irradiation un polymère sur les parois de la cuve d'irradiation. Ce polymère absorbe la lumière (voir Fig.6 chapitre III) et forme ainsi écran. En conséquence lorsqu'on porte sur un graphique le nombre de molécules formées ou disparues en fonction du temps d'irradiation, on obtient non pas des droites, mais des courbes qui tendent vers une valeur limite (ex : Fig.9). Cet effet était d'autant plus important que la surface offerte au rayonnement incident était petite, car le polymère se dépose principalement sur la fenêtre d'entrée et diminue très rapidement sa transmission au courant du temps. Pour s'assurer que la quantité de composés formée ou disparue croissait linéairement avec le nombre de photons absorbés, nous avons fait la correction suivante : On déterminait la variation de la transmission du polymère déposé sur les fenêtres de la cellule d'irradiation en fonction de la dose $I_0 t$ calculée par actinométrie chimique (Fig.1 et 2). L'intégration de cette courbe permettait alors de calculer le pourcentage de lumière transmise par la fenêtre après différents temps d'irradiation, et de tracer la courbe d'étalonnage de $I t$ nombre de quanta réellement absorbés par le composé de départ en fonction de la dose initiale $I_0 t$ (Fig. 3).



Transmission du polymère déposé sur la
cellule d'irradiation en fonction du nombre de photons reçus.
(Fig.1 Pyrazine, Fig. 2 Pyrimidine)

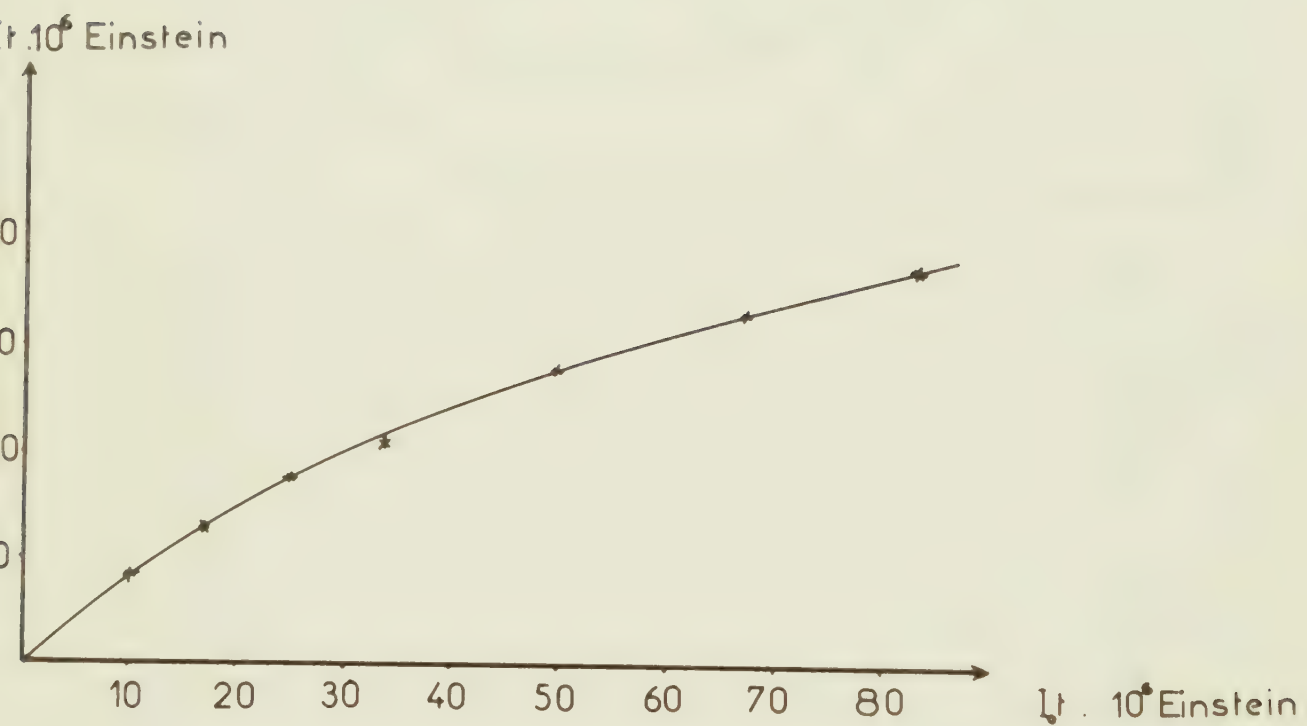


Fig. 3

Courbe d'étalonnage du nombre de photons réellement absorbés par la pyrazine et la pyrimidine.

En ayant ainsi vérifié que les courbes représentant le nombre de molécules formées ou disparues en fonction du nombre de photons réellement absorbés étaient des droites, on pouvait également déterminer les rendements quantiques en prenant la tangente à l'origine des courbes $n = f(I_0 t)$. Cette méthode a été utilisée en particulier dans le cas où la cellule était placée au centre du système d'irradiation (Rayonet). La surface offerte au rayonnement incident étant plus grande, le dépôt de polymère était plus uniformément réparti et l'effet d'écran était moins important.

Spectres d'absorption.

Il était nécessaire pour notre étude de connaître les coefficients d'absorption à différentes longueurs d'onde de la pyrazine et de la pyrimidine en phase gazeuse : $\epsilon = f(\lambda)$. Pour cela, nous avons tracé au moyen d'un spectrophotomètre Zeiss PMQ II, le spectre d'absorption $D.O = f(\lambda)$ de la pyrazine et de la pyrimidine en phase gazeuse à une concentration correspondant à la tension de vapeur de ces composés à 20°C. Pour passer des densités optiques aux coefficients d'absorption, il était nécessaire de connaître avec précision la concentration de la substance dans la phase gazeuse. Nous avons déterminé la concentration molaire de chaque composé d'après la loi de Beer, en mesurant la densité optique maximum de la solution obtenue en le distillant sous vide, dans un volume connu d'un solvant dans lequel on connaissait d'après la littérature le coefficient d'absorption des diazines.

Les spectres $\epsilon = f(\lambda)$ ainsi obtenus pour la pyrazine et la pyrimidine à la tension de vapeur à 20°C sont présentés dans les Fig. 4 et 5.

II - RESULTATS.

A) Rendements quantiques d'isomérisation et de disparition de la pyrazine et de la pyrimidine irradiées en phase gazeuse à 253,7 nm.

Les rendements quantiques de formation d'isomère et de consommation de produits de départ ont d'abord été déterminés à 253,7nm,

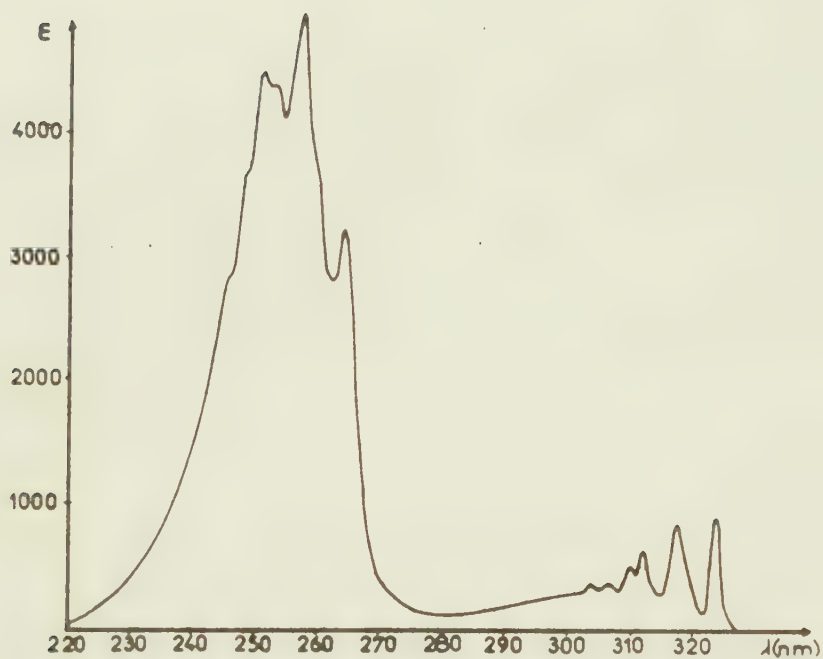


Fig. 4

Spectre d'absorption UV de la pyrazine en phase gazeuse ($p = 5$ torr)

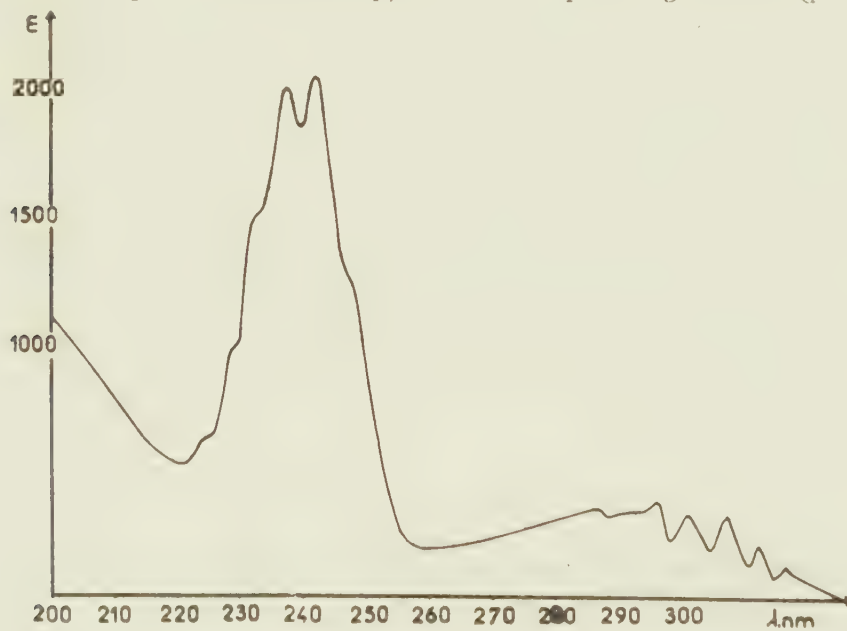


Fig. 5

Spectre d'absorption UV de la pyrimidine en phase gazeuse ($p = 5$ torr)

pour la pyrazine et la pyrimidine en phase gazeuse à une pression correspondant à leur tension de vapeur à 20°C ($p \sim 7$ torr), c'est-à-dire dans les conditions pour lesquelles nous avons mis en évidence l'isomérisation.

Pour les deux produits, le nombre de molécules d'isomère formées croît linéairement avec le nombre de quanta réellement reçus (Fig. 6 et 7) .

Les rendements quantiques d'isomérisation à 253,7 nm sont pour les réactions :

Pyrazine $\longrightarrow$ Pyrimidine

$$\Phi_{\text{Pyrimidine}} = (7,4 \pm 1) 10^{-3}$$

Pyrimidine $\longrightarrow$ Pyrazine

$$\Phi_{\text{Pyrazine}} = (1,4 \pm 0,4) 10^{-3}$$

Nous avons vu au chapitre précédent que l'isomère n'était pas le seul produit de photolyse, mais qu'il se formait également un polymère. Pour connaître l'importance de la formation de ce polymère relativement à l'isomérisation, nous avons également déterminer les rendements quantiques de consommation de pyrazine et de pyrimidine à 253,7 nm (Fig. 8 et 9) :

$$\Phi_{\text{-Pyrazine}} = (6 \pm 1) 10^{-2}$$

$$\Phi_{\text{-Pyrimidine}} = (8 \pm 2) 10^{-2}$$

On peut ainsi constater que la formation de pyrimidine ne représente qu'environ 15% de la pyrazine disparue. Comme nous n'avons pas mis en évidence d'autres produits volatils que l'isomère, formés en quantité importante, nous pouvons admettre que la différence entre le rendement quantique de consommation et le rendement quantique d'isomérisation représente le rendement quantique de formation du polymère exprimé en nombre de molécules de pyrazine. On peut en déduire dans le cas de la pyrazine irradiée à 253,7 nm : $\Phi_{\text{polymère}} \sim 5.10^{-2}$

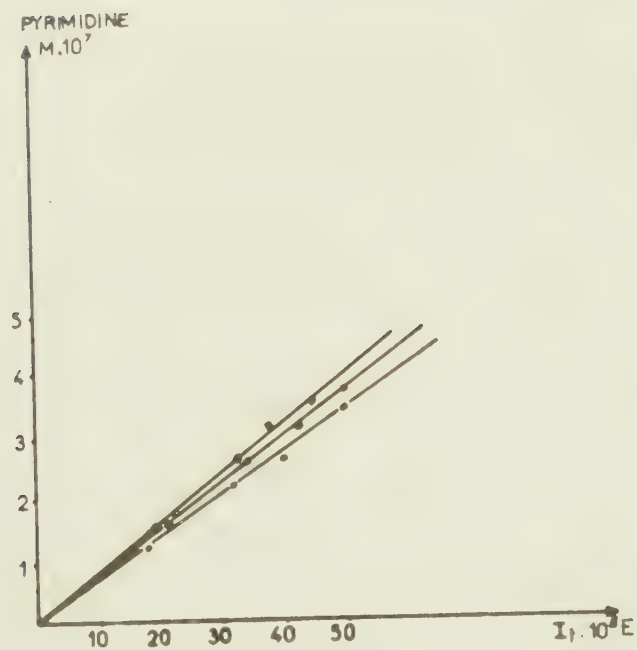


Fig. 6

Détermination du rendement quantique de formation de pyrimidine à partir de la pyrazine à 253,7 nm.

PYRAZINE
M.10⁶

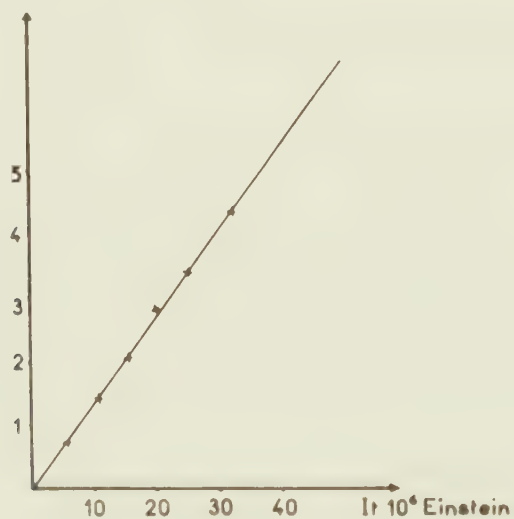


Fig. 7

Détermination du rendement quantique de formation de pyrazine à partir de la pyrimidine.

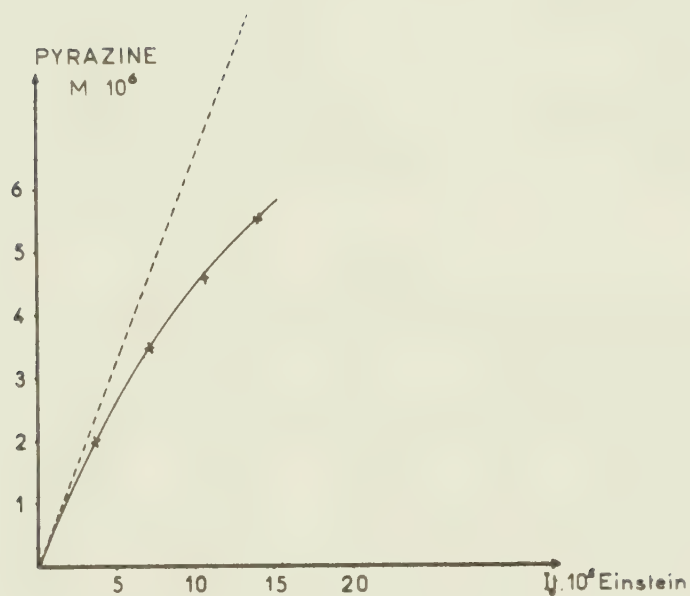


Fig. 8

Détermination du rendement quantique de disparition de la pyrazine, à 253,7 nm.

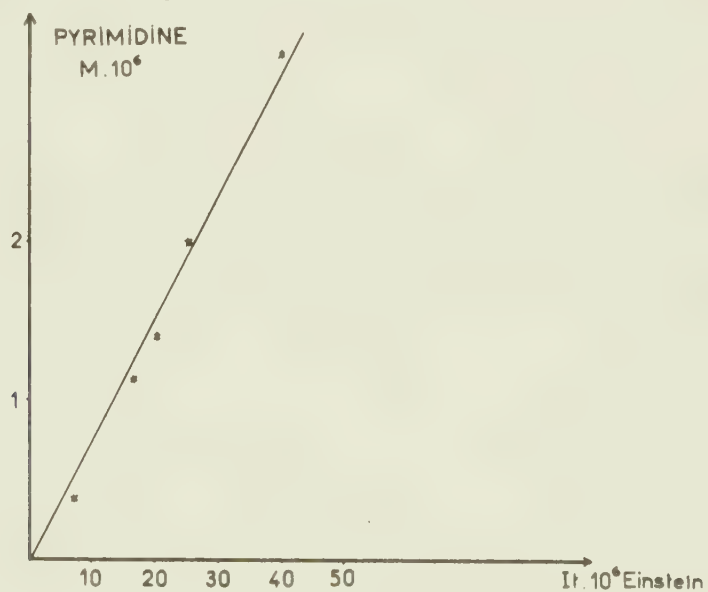


Fig 9

Détermination du rendement quantique de disparition de la pyrimidine à 253,7 nm.

Nous n'avons pas observé de variation de ces valeurs lorsque nous avons utilisé des cellules d'irradiation de forme et de volume différents. Ces rendements sont donc indépendants de la géométrie de la cellule.

De plus lorsqu'on fait varier l'intensité de la lumière en augmentant la distance entre la source et la cellule, le rendement quantique d'isomérisation de pyrazine en pyrimidine reste constant (Tab.1)

Tableau I

I (Einstein/mn/cc)	$2,2.10^{-7}$	$7,7.10^{-7}$	$8,8.10^{-7}$	$15,8.10^{-7}$
$\Phi_{\text{Pyrimidine}}$	$7,7.10^{-3}$	8.10^{-3}	$6,9.10^{-3}$	$8,1.10^{-3}$

De même, nous avons constaté que le rendement de disparition Φ_{Pyrazine} ne variait pas lorsque les irradiations étaient faites avec les différentes sources de lumière décrites dans la partie expérimentale et dont les intensités différaient d'un facteur 10. On peut en conclure que les réactions de décomposition photochimique de la pyrazine et d'isomérisation en pyrimidine sont monophotoniques.

Les rendements quantiques à 253,7 nm étaient également indépendants de la température à laquelle était maintenue l'échantillon pendant l'irradiation, et ceci entre 20 et 120°C. Enfin nous avons fait varier la pression de pyrazine entre 0,1 et 50 torr. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II

Tableau II

T° du bain	P (torr)	I _t Einstein	n _{pyrimidine} mole	Φ _{pyrimidine}
-15°C	0,18	2.10 ⁻⁵	1,2.10 ⁻⁷	6.10 ⁻³
+ 2°C	1,7	6.10 ⁻⁵	3,6.10 ⁻⁷	6.10 ⁻³
+ 5°C	2,1	3.10 ⁻⁵	1,9.10 ⁻⁷	6,3.10 ⁻³
+20°C	7,5	3.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁷	6,6.10 ⁻³
+42°C	50	3,3.10 ⁻⁵	2,2.10 ⁻⁷	6.6.10 ⁻³

La formation d'isomère ne dépend donc pas de la concentration du produit de départ et ne résulte donc pas d'une réaction bimoléculaire. De plus, il semble que la variation de la pression dans le domaine étudié ici (0,1 - 50 torr) ne modifie pas le rendement quantique d'isomérisation.

B) Effet de la variation de l'énergie d'excitation.

Comme nous l'avons déjà dit , les diazines possèdent entre 240 et 340 nm deux niveaux singulets (chapitre II). Les irradiations à 253,7 nm portent ces molécules dans le deuxième niveau singulet excité ($S_{\pi\pi}^*$). Cependant il existe un niveau singulet n_{π}^* d'énergie inférieure à l'état $S_{\pi\pi}^*$. Il est généralement admis en photochimie. que la conversion interne entre deux niveaux singulets excités est très rapide (10^{-12} à 10^{-13} sec.) et que par conséquent les réactions photochimiques ne peuvent pas entrer en compétition avec ce processus et ont lieu en général à partir de l'état excité le plus bas. Ceci est surtout valable en solution

où la désactivation par collisions est très rapide et plus discutable en phase gazeuse à des pressions suffisamment basses pour que la fréquence de collisions soit faible. On pouvait donc se demander si la réaction étudiée se produisait également pour des excitations dans le premier niveau singulet excité et avec quel rendement ? De plus comme nous l'avons vu au chapitre II, les molécules excitées dans leur premier état singulet S_{1m}^* sont très facilement désactivées par croisement intersystème à l'état triplet. Si un état triplet était responsable de la réaction, l'isomérisation devrait se produire facilement par excitation de la pyrazine au niveau singulet $S_n \pi^*$. Enfin, outre l'effet de la nature du niveau électronique atteint par absorption directe de la lumière, il était intéressant de rechercher si l'énergie vibrationnelle fournie en plus de l'énergie électronique favorisait la réaction. Pour cela nous avons donc augmenté l'énergie d'excitation dans la bande d'absorption $\pi\pi^*$.

Les irradiations ont été faites à 240, 248, 254, 265, 280, 296, et $\lambda > 300$ nm. Les valeurs des rendements quantiques sont rassemblés sur le tableau III (Fig. 10)

Tableau III
Rendements quantiques d'isomérisation et de
disparition des diazines à différentes longueurs d'onde.

λ nm	240	248	254	265	280	296	>300
Pyrimidine	$18,2 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Φ -Pyrazine	$6 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$			$6 \cdot 10^{-4}$
Φ' Pyrazine	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$			$4 \cdot 10^{-5}$	

Φ Pyrimidine rendement quantique d'isomérisation de pyrazine en pyrimidine.

Φ -Pyrazine rendement quantique de disparition de la pyrazine.

Φ' Pyrazine rendement quantique d'isomérisation de Pyrimidine en pyrazine

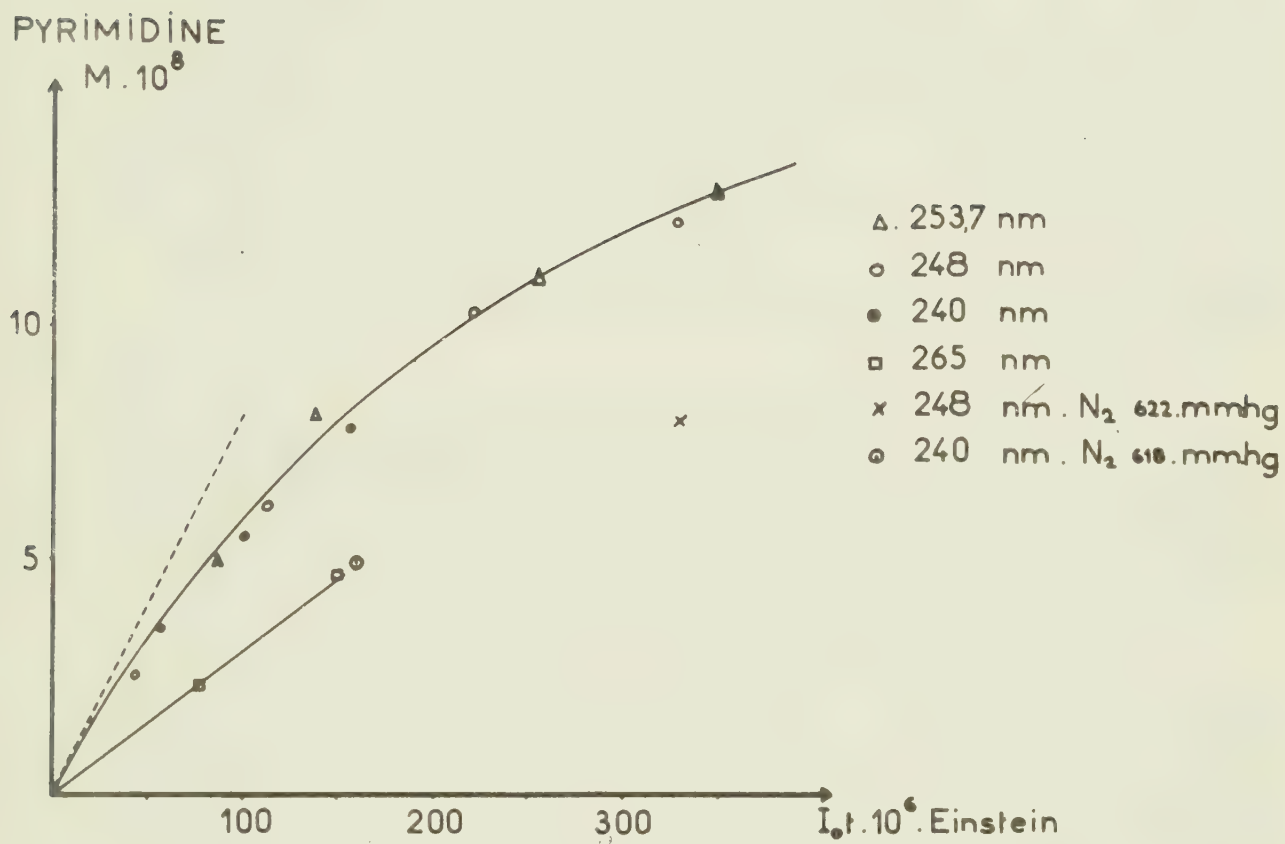


Fig. 10

Nombre de molécules de pyrimidine formées à différentes longueurs d'onde.

En examinant les résultats du tableau III on peut faire plusieurs constatations :

1°) L'isomérisation a lieu lorsque la pyrazine et la pyrimidine sont excitées dans les niveaux $S_{n\pi}^*$ et $S_{\pi\pi}^*$. De plus, pour nous assurer que l'isomérisation observée par irradiation dans la bande $n\pi^*$ ($\lambda > 300$ nm) faisait entrer en jeu la même transposition que celle observée par irradiation dans la bande $\pi\pi^*$, nous avons également fait la photolyse des diméthylpyrazines à $\lambda > 300$ nm. Ces expériences ont conduit à la formation des mêmes isomères diméthylés de la pyrimidine que les expériences à 253,7 nm. Il semble donc que l'intermédiaire mis en jeu dans le cas de l'excitation au niveau $S_{n\pi}^*$ est le même benzvalène diazoté que pour l'excitation au niveau $S_{\pi\pi}^*$.

2°) Les rendements quantiques d'isomérisation sont plus grands d'un facteur ~ 100 pour les longueurs d'onde correspondantes au 2ème niveau singulet excité. Cette discontinuité est importante et ne peut pas à priori s'expliquer, si l'on admet que la désactivation de $S_{\pi\pi}^*$ en $S_{n\pi}^*$ est plus rapide que la réaction photochimique.

3°) Les valeurs des rendements quantiques d'isomérisation et de disparition sont constants à 240, 248, 254 nm dans le cas de la pyrazine et à 240, 248 nm dans le cas de la pyrimidine ; c'est-à-dire lorsqu'on fournit de l'énergie vibrationnelle supplémentaire à l'énergie du niveau électronique $S_{\pi\pi}^*$. Il semble donc que l'isomérisation n'est pas influencée par l'excitation des différents niveaux vibrationnels de la bande $\pi\pi^*$, comme il avait été observé pour le benzène.⁽¹⁾ Lorsqu'on atteint le niveau électronique $S_{\pi\pi}^*$ la réaction ne dépend pas de l'énergie en excès. Ceci est en accord avec l'absence d'effet de la température sur le rendement quantique d'isomérisation de la pyrazine irradiée à 253,7 nm. On peut cependant remarquer que le rendement quantique de formation de pyrimidine commence à décroître pour les irradiations à 265 nm, alors qu'à cette longueur d'onde (qui correspond selon Hirt ⁽²⁾ à la bande 1 - 0 de la transition ${}^1B_{2u} \leftarrow Ag$), on atteint encore le niveau singulet excité $S_{\pi\pi}^*$.

Ceci peut s'expliquer par le fait que dans nos conditions expérimentales, la largeur de bande passante est de 10 nm et que le spectre d'absorption de la pyrazine varie très rapidement pour $\lambda > 265$ nm. Il est possible que le nombre de photons calculé par actinométrie chimique ne soit pas absorbé en totalité par la pyrazine. D'autre part, il est également possible qu'une certaine partie de la lumière de $270 \text{ nm} > \lambda > 265 \text{ nm}$ n'ait pas une énergie suffisante pour exciter l'état $S_{\pi\pi}^*$ mais conduise seulement à l'état $S_{n\pi}^*$ fortement excité en vibration.

C) Effet de l'addition de gaz étrangers.

1°) Effet de l'addition de gaz étrangers sur le rendement quantique d'isomérisation.

Si on ajoute des gaz étrangers au système de photolyse, le rendement quantique d'isomérisation de la pyrazine et de la pyrimidine irradiées dans leur bande d'absorption $\pi\pi^*$ et $n\pi^*$ diminue. Ainsi, en présence d'azote à une pression d'environ 600 torr le rendement quantique d'isomérisation à 253,7 nm de la pyrazine en pyrimidine et à 248 nm de la pyrimidine en pyrazine diminue d'un facteur sensiblement égal à 2.

a) à 253,7 nm

L'étude de la variation du rendement quantique de formation de pyrimidine formée à partir de la pyrazine en fonction de la pression a été faite en détail par M.P. Pileni ⁽³⁾ en présence de différents gaz (He, Ar, Xe, N₂, Butane). Quelques expériences ont également été faites en présence de 2-butène, d'oxygène, de cyclohexane, et de benzène.

$$\text{En portant } \frac{1}{\Phi_{\text{pyrimidine M}}} \quad \text{ou} \quad \frac{\Phi_{\text{Pyrimidine O}}}{\Phi_{\text{Pyrimidine M}}} \quad (\Phi_{\text{pyrimidine O}}$$

rendement quantique de formation de pyrimidine en l'absence d'additif, $\Phi_{\text{pyrimidine M}}$ rendement quantique en présence de gaz M) en fonction de

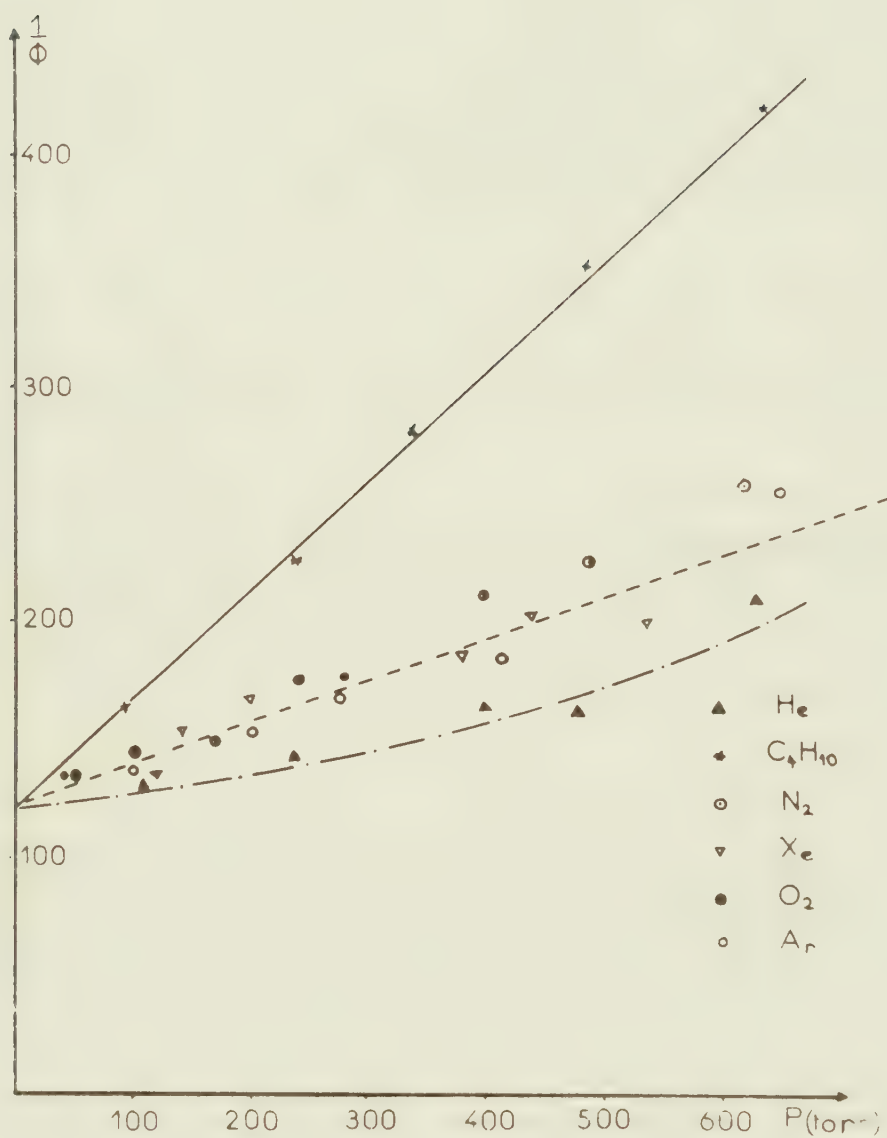


Fig. 11

Effet de l'addition de gaz inerte sur le rendement quantique de pyrimidine (droite de Stern-Volmer).

la pression p , on obtient des droites (Fig.1'). Cet effet obéit donc à la loi de Stern-Volmer et indique que le processus d'isomérisation est en compétition avec un processus de désactivation par collision de l'état réactif. On remarque sur la figure 11 que le composé ajouté est d'autant plus efficace pour inhiber l'isomérisation qu'il possède en plus grand nombre de degrés de liberté ($\text{He} < \text{N}_2 < \text{Butane}$). La diminution du rendement quantique d'isomérisation pour une pression d'azote d'environ 600 torr. est du même ordre de grandeur quand la pyrazine est irradiée dans sa bande d'absorption $\pi\pi^*$ à différents niveaux de vibration, c'est-à-dire pour $\lambda = 240, 248$ et 254 nm (Tableau IV).

Tableau IV

$\lambda \text{ nm}$	254		248		240	
E kcal/Mole	112,5		115		119	
$p(\text{N}_2) \text{ torr}$	0	580	0	622	0	618
$\Phi_{\text{pyrimidine}}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$

De plus, on n'observe pas d'effet spécifique de certains additifs comparés à d'autres. Ainsi, sur le tableau V, nous avons groupé par deux, certains gaz (dont l'un est connu comme étant inerte tandis que pour l'autre on pouvait s'attendre à observer un effet spécifique) afin de comparer leur efficacité respective pour une pression identique.

Tableau V

Additif		Ar 200t	Xe 200t	N_2 240t	O_2 280t	Butane 20t	2-Butène 20t	Cyclohexane 40t	Benzène 40 t
$\Phi_{\text{Pyrimidine}} \times 10^3$	8	6,4	6	5,7	5,7	7,4	7,5	4,55	4,8

Effet comparé sur le rendement quantique d'isomérisation de pyrazine en pyrimidine.

de l'argon et du xenon

de l'azote et de l'oxygène

du butane et du 2-butène

du cyclohexane et du benzène.

Examinons quels renseignements apportent les résultats du tableau V :

1°) Le xénon atome lourd, doit faciliter les transitions singulet-triplet par couplage spin-orbite. Donc, si un état singulet était l'état réactif, on devrait obtenir une diminution plus grande du rendement quantique d'isomérisation en présence de xénon qu'en présence d'argon. Expérimentalement on n'observe pas de différence entre les deux gaz. Il semble donc que l'effet des collisions n'a pas lieu sur un état singulet excité.

2°) L'oxygène, molécule paramagnétique, désactive très efficacement les états triplets. Expérimentalement on constate que l'oxygène a le même effet que l'azote. On peut donc éliminer la participation d'un état triplet comme état responsable de la réaction.

3°) Le 2-butène est employé en photochimie des composés aromatiques pour détecter les états triplets. En effet, Cundall et Palmer ⁽³⁾ ont mis en évidence la sensibilisation par le benzène de l'isomérisation cis-trans du 2-butène et ont prouvé que cette réaction était due au transfert de l'énergie du triplet du benzène à l'état triplet du 2-butène. Si l'état triplet de la pyrazine était l'état responsable de la réaction, on devrait également observer dans ce cas une efficacité plus grande du 2-butène par rapport au butane pour empêcher l'isomérisation. En réalité on n'observe pas de différence. Ceci semble prouver également que l'isomère ne se forme pas à partir de l'état triplet.

4°) Enfin, dans les deux dernières colonnes du tableau V, nous avons comparé l'effet du benzène et du cyclohexane en nous plaçant dans des conditions telles que le benzène ($p = 40$ torr) absorbe à 253,7 nm, 60% de l'énergie tandis que la pyrazine ($p = 0,17$ torr) en absorbe environ 30%. L'état triplet du benzène ayant une énergie (85 kcal/mole) supérieure à celle de l'état triplet de la pyrazine (78 kcal/mole) devrait sensibiliser par transfert d'énergie triplet-triplet l'isomérisation, si elle avait lieu à partir d'un état triplet.

Ces trois dernières remarques sont valables pour l'état triplet $T_{n\pi}$ désactivé dans ses niveaux vibrationnels les plus bas, qui a une durée de vie suffisamment longue pour que ces transferts d'énergie puissent entrer en jeu.

Cette sensibilisation pourrait toutefois être masquée par l'effet inhibiteur des collisions. On voit sur le tableau V qu'en présence de benzène à une pression de 40 torr, le rendement quantique d'isomérisation est abaissé de la même façon qu'en présence de cyclohexane à même pression. Cette expérience permet une nouvelle fois d'exclure l'état triplet le plus bas de la pyrazine comme responsable de la réaction.

b) à $\lambda \geq 300$ nm

Dans le cas des irradiations à longueurs d'onde supérieures à 300 nm ($S_n \pi^*$) les expériences ont été faites en présence d'azote seulement. Le rendement quantique $\Phi_{\text{Pyrimidine}}$ diminue fortement avec la pression. Cet effet obéit également à la loi de Stern-Volmer : l'inverse du rendement quantique $\frac{1}{\Phi_{\text{Pyrimidine}}}$ varie linéairement avec la pression (Fig.12).

La pente de la droite de Stern-Volmer ainsi obtenue, est plus grande que dans le cas des irradiations à 253,7 nm. Ceci peut être dû au fait que l'espèce ou l'état intermédiaire responsable de la réaction doit posséder pour les irradiations à $\lambda > 300$ nm moins d'énergie vibrationnelle en excès que pour les irradiations à 253,7 nm et pourra donc être désactivé plus facilement par collisions.

Signalons que la présence d'oxygène (20 torr) n'inhibe pas l'isomérisation. Donc, l'isomérisation observée lorsque la pyrazine est excitée dans la bande d'absorption $n \pi^*$ ne se produit pas à partir de l'état triplet de la pyrazine.

2°) Effet de l'addition des gaz étrangers sur le rendement quantique de disparition de la pyrazine.

Nous avons vu précédemment que la pyrimidine n'était pas le seul produit de la photolyse de la pyrazine, et que le rendement de consommation Φ_{Pyrazine} était plus grand que le rendement d'isomérisation $\Phi_{\text{Pyrimidine}}$. D'autres réactions (formation de polymère) ont donc lieu et il était intéressant d'étudier le comportement du rendement quantique de consommation de la pyrazine ainsi que celui du rendement quantique de formation de polymère avec la pression.

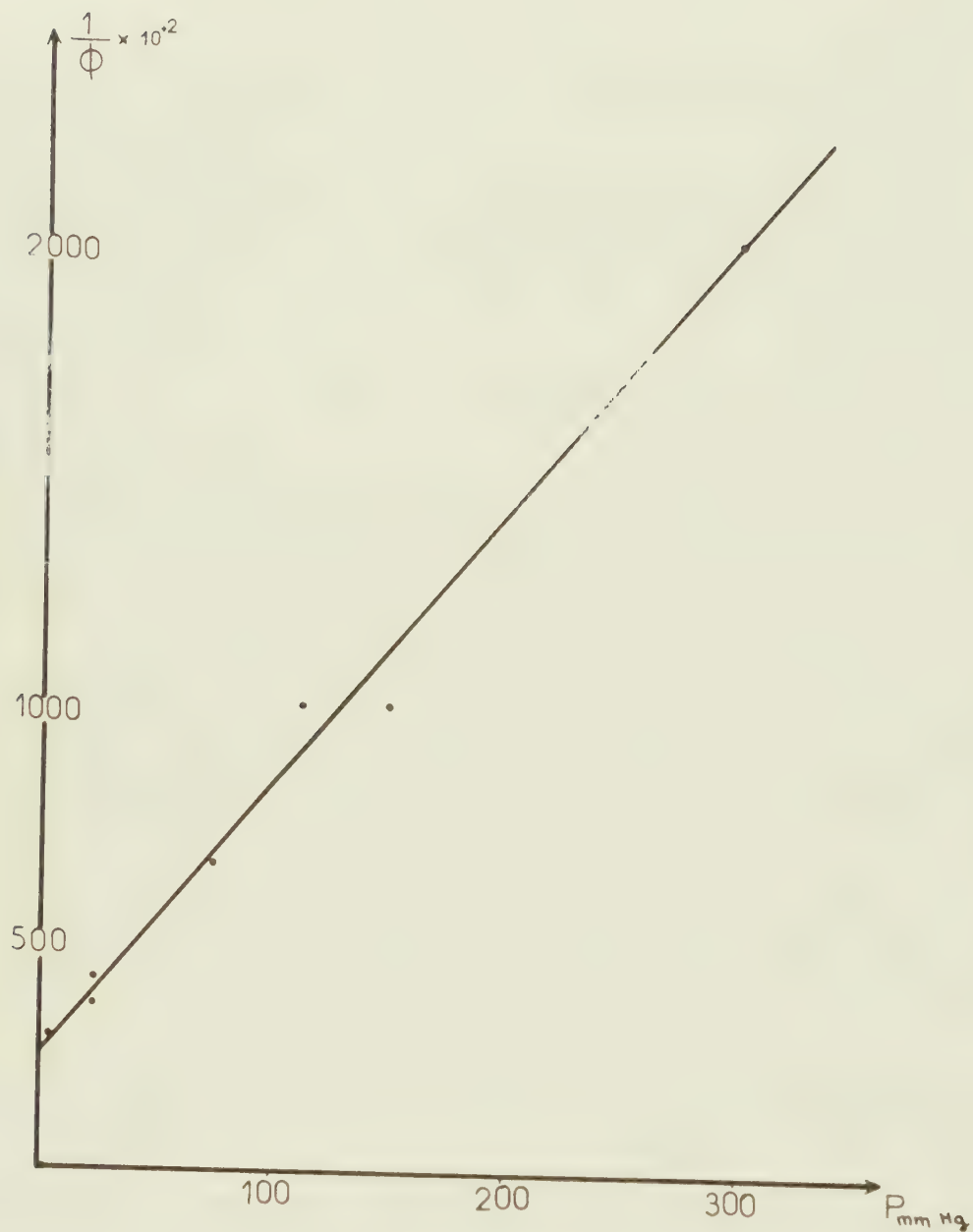


Fig. 12

Effet de l'addition d'azote sur le rendement quantique d'isomérisation de la pyridine irradiée à $\lambda > 300$ nm.

a) à 253,7 nm.

Les expériences ont été faites en présence d'azote, de xénon, d'oxygène et de butane.

Le rendement quantique de disparition de la pyrazine diminue lorsqu'on ajoute de l'azote, du xénon ou de l'oxygène. En portant

$\frac{1}{\Phi}$ en fonction de la pression, on obtient des droites (Fig.13).

Φ -Pyrazine La pente de ces droites conduit à attribuer une efficacité relative de $O_2 > Xe > N_2$.

Sur la Fig.13, on a également tracé la courbe représentant la variation du rendement quantique de formation de polymère (obtenu en retranchant du rendement quantique de disparition, le rendement quantique d'isomérisation) en fonction de la pression d'azote. Comme pour l'isomérisation, la formation de polymère est empêchée par les collisions et suit la loi de Stern Volmer. L'absence d'effet spécifique de l'oxygène ou du xénon semble prouver que le polymère comme l'isomère, ne se forme pas à partir de l'état triplet. Le parallélisme observé pour l'effet de gaz sur la formation d'isomère et de polymère, qui révèle dans les deux cas la désactivation par collisions d'une espèce excitée en vibrations, pourrait laisser supposer que le polymère a le même précurseur que l'isomère. Toutefois la polymérisation décroît plus vite avec la pression de gaz ajouté que l'isomérisation. De plus les efficacités relatives des différents gaz ajoutés ($O_2 > Xe > N_2$ dans le cas du polymère, $O_2 \sim Xe \sim N_2$ dans le cas de l'isomère) ne sont pas en accord avec une telle hypothèse et indiqueraient plutôt que le mécanisme est différent dans les deux cas.

L'effet de l'addition du butane sur le rendement quantique de disparition de la pyrazine est différent de celui de l'azote ou du Xénon. Le rendement de consommation de pyrazine décroît jusqu'à des pressions de butane de l'ordre de 50 torr puis augmente pour des pressions plus grandes (Fig.13).

Lorsque le butane est présent à une pression supérieure à 100 torr, on observe la formation d'un dépôt blanc au fond de la cellule d'irradiation. Ce composé ne distille pas sous vide, mais se décompose lorsqu'on le met en solution dans l'éthanol, ou en présence d'air, en reformant la pyrazine. La formation de ce composé pourrait être responsable de l'augmentation du rendement quantique de consommation de pyrazine pour des pressions supérieures à 50 torr de butane.

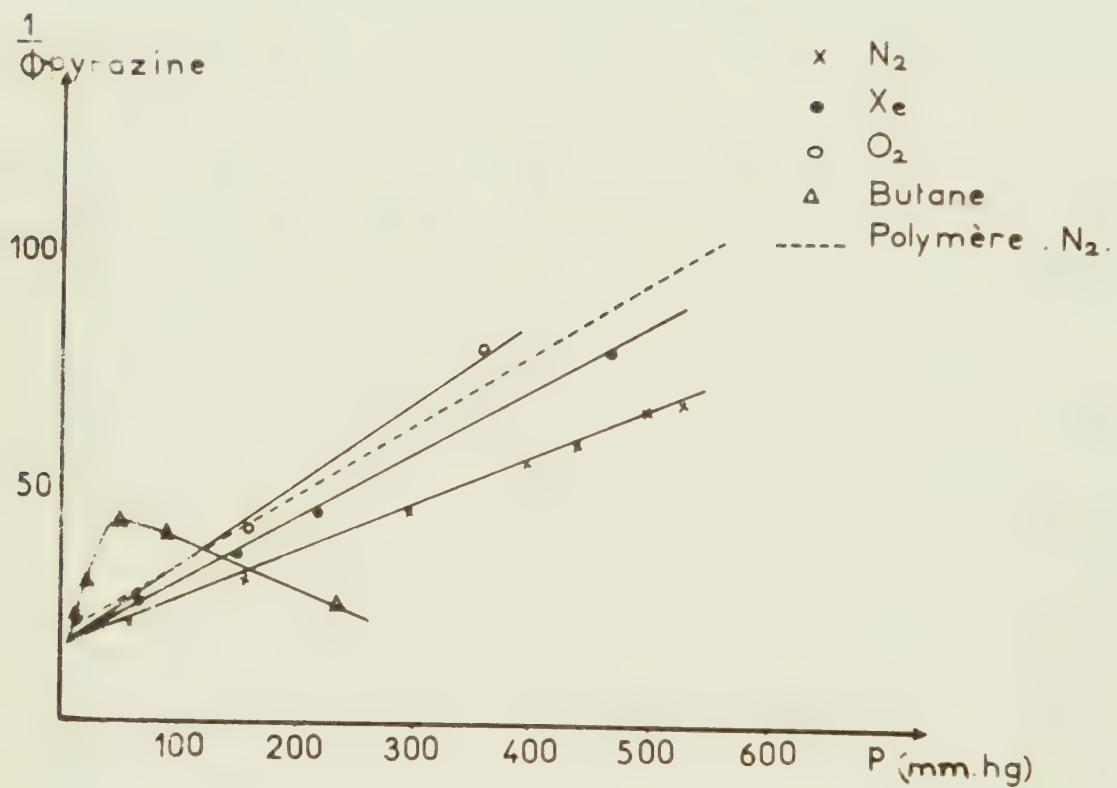


Fig. 13

Effet de l'addition de gaz étrangers sur le rendement quantique de disparition de la pyrazine irradiée à 253,7 nm.

b) $\lambda > 300$ nm.

Dans le cas des irradiations à $\lambda > 300$ nm, le rendement quantique de consommation de pyrazine est beaucoup plus faible qu'à 253,7 nm et ne semble pas être influencé par l'addition d'azote (Tableau VI)

Tableau VI

P_{N_2} (torr)	Φ -Pyrazine
0	$1,7 \cdot 10^{-4}$
154	$1,3 \cdot 10^{-4}$
347	$2,2 \cdot 10^{-4}$

La dispersion des résultats peut être attribuée aux erreurs expérimentales.

Le spectre du polymère obtenue en irradiant la pyrazine en phase gazeuse à $\lambda > 300$ nm est différent du spectre du polymère formé par irradiation à 253,7 nm (Fig.14). Comme nous venons de le voir le rendement quantique de formation de polymère à $\lambda > 300$ nm semble être indépendant de la pression du gaz ajouté. Ceci indiquerait que le polymère ne se forme pas par le même mécanisme, lorsqu'on irradie la pyrazine dans sa bande d'absorption $n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$. Il est cependant possible que les produits lourds formés à $\lambda > 300$ nm soient présents dans les produits lourds formés à 254 nm, mais échappent à l'observation, étant donné qu'il se forme beaucoup plus de polymère dans le dernier cas.

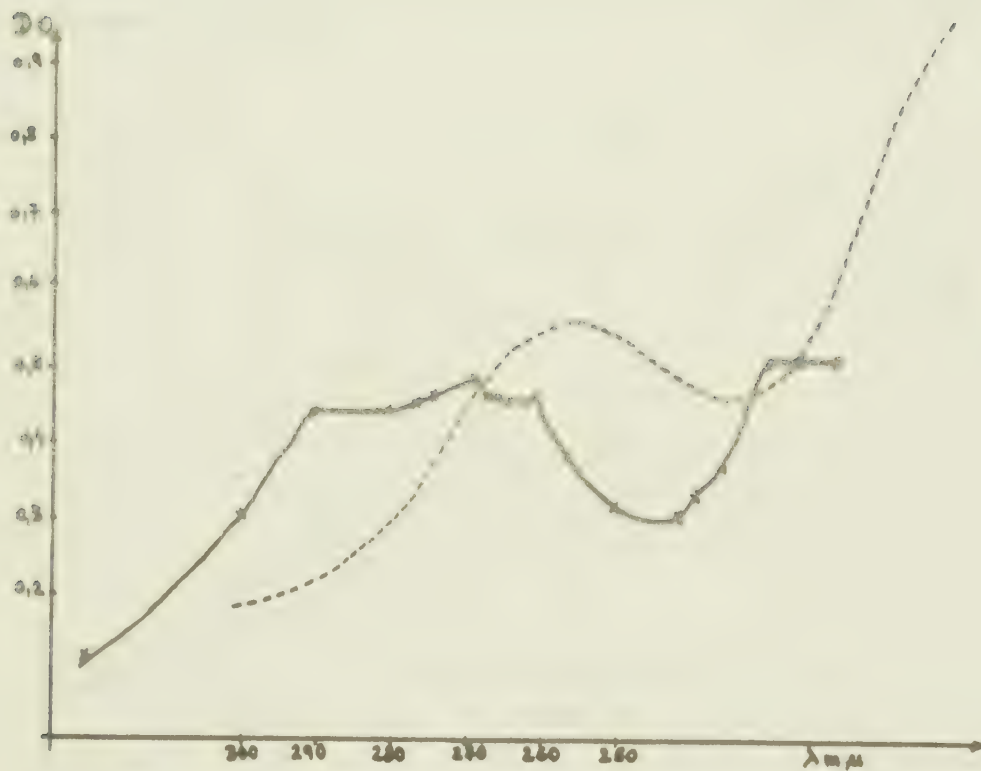


Fig. 14

Spectre d'absorption du photopolymère en solution dans l'éthanol.

— formé à 300 nm

- - - " à 253,7 nm.

CONCLUSION

La diminution du rendement quantique d'isomérisation de la pyrazine en fonction de la pression de gaz ajouté, montre que cette réaction est en compétition avec un processus de désactivation par collisions d'une espèce ou d'un état excité en vibration. responsable de la réaction.

Ceci conduit à envisager comme intermédiaire possible, l'état fondamental hautement excité en vibrations, formé par conversion interne $S_{\pi\pi}^* \xrightarrow{\text{wavy}} S_O^{\text{vib.}}$ ou $S_{n\pi}^* \xrightarrow{\text{wavy}} S_O^{\text{vib.}}$

L'état fondamental excité en vibration peut être produit facilement par activation thermique. Il était donc intéressant d'étudier la pyrolyse de la pyrazine et de rechercher plus particulièrement si la transposition d'atomes du cycle était possible thermiquement.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- (1) L. KAPLAN et K.E. WILZBACH - J. Amer. Chem. Soc. 90 3291 (1968)
- (2) R.C. HIRT - Spectrochimica Acta 12 114 (1958)

CHAPITRE V

ISOMERISATION THERMIQUE DE LA PYRAZINE.

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Les expériences de pyrolyse ont été faites en système dynamique. Deux montages différents ont été utilisés.

1°) Pyrolyse en atmosphère de gaz inerte (hélium)

L'appareillage est schématisé dans la Fig. 1.

La pyrazine est placée dans un réservoir maintenu à température constante. Un courant d'hélium de débit constant entraîne la vapeur de pyrazine dans un tube de quartz chauffé entre 1000 et 1100 °C (E) et dont la température est contrôlée en son centre par un thermocouple. Le tube de quartz avait une longueur de 15 cm et un diamètre intérieur de 1,8 cm. La zone chaude effective avait un volume approximatif de 18 cm³. La vapeur sortant du four était condensée dans deux tubes en U refroidis par de l'azote liquide

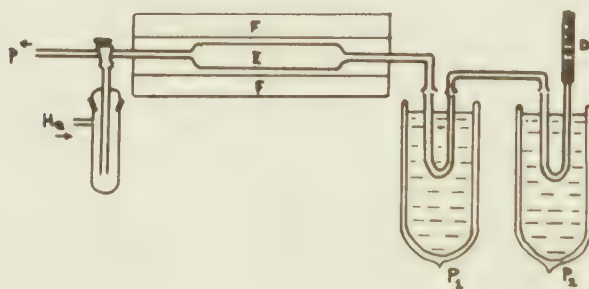


Fig. 1

2°) Pyrolyse sous faible pression.

Le montage réalisé pour ces expériences est identique à celui décrit par Szwarc ⁽¹⁾ (Fig.2) . Le produit est placé dans un récipient V qu'on peut peser avant et après l'expérience pour déterminer la quantité de produit consommé . Avant et après le four on a placé deux capillaires K1 et K2 destinés à réduire le débit de pyrazine. La pression de part et d'autre du four pouvait être lue sur les manomètres M1 et M2. Les produits pyrolysés sont condensés dans un tube en U et peuvent être ensuite distillés sous vide dans un petit volume d'eau et analysés par chromatographie en phase gazeuse. Le temps de contact était de l'ordre de 40 sec.

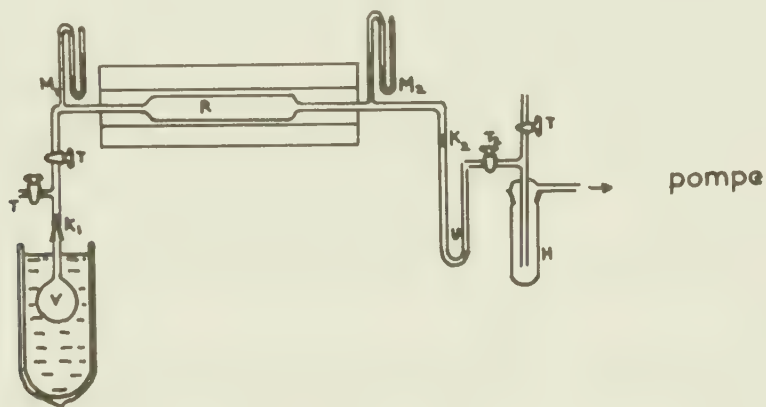


FIG . 2

II - RESULTATS.

La pyrazine chauffée entre 1000 et 1100 °K conduit à la formation de pyrimidine .

Bien que cette étude ait été orientée principalement vers la mise en évidence de l'isomère, la pyrimidine n'est pas le seul composé formé. Les analyses chromatographiques révèlent l'existence de deux autres composés , le principal étant l'acide cyanhydrique. De plus, il se dépose sur les parois du four un polymère brun noir. Le rendement en pyrimidine semblait très sensible aux conditions expérimentales, en particulier aux conditions de pression et de débit. De plus, après un certain nombre

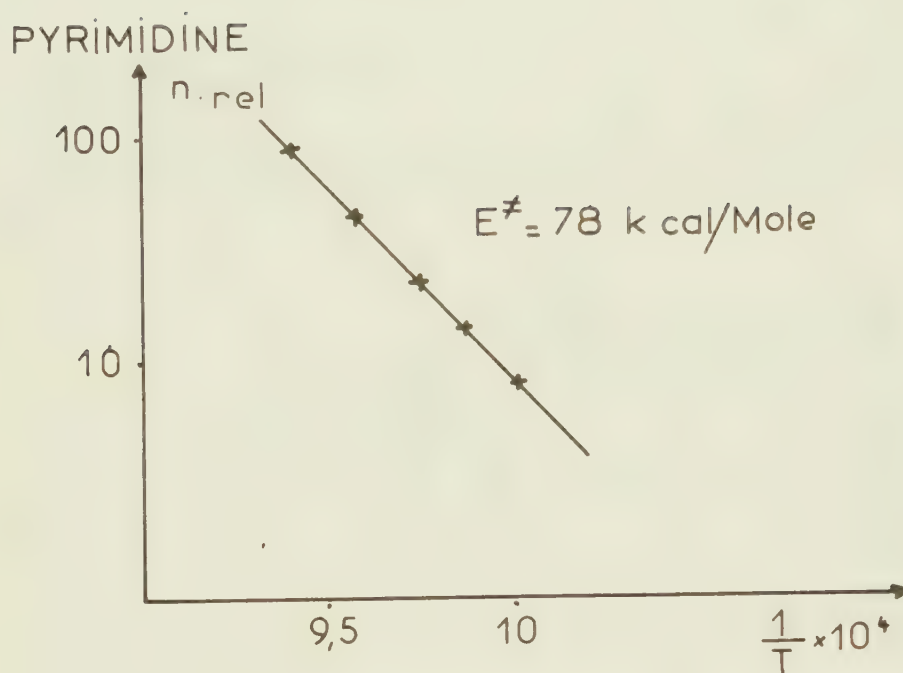


Fig. 3
Détermination de l'énergie d'activation pour
l'isomérisation thermique de la pyrazine en pyrimidine .

d'expériences, la quantité d'isomère formé diminuait certainement à cause de l'empoisonnement des parois du four par le dépôt de polymère. Ceci indique que la réaction se ferait à la surface du four. Le domaine de température pour laquelle l'isomérisation thermique pouvait être observée était assez étroit : pour des températures inférieures à 1000 °K on ne détecte pas d'isomère, tandis que pour les températures supérieures à 1100°K les rendements diminuent, à cause probablement de décompositions secondaires.

1°) Pyrolyse sous helium.

On a étudié séparément les influences de la température du four, du débit d'hélium et de la pression partielle de pyrazine. Les résultats sont rassemblés sur le tableau I et sont qualitativement les suivants : le pourcentage de pyrimidine formée est très faible (inférieur à 1%) et n'augmente plus pour des températures supérieures à 1080°K. La quantité d'isomère obtenue décroît avec la vitesse de passage dans le four c'est-à-dire avec le temps de séjour, mais n'est pas modifiée par l'augmentation de la pression partielle de pyrazine.

Tableau I

T°K	Pyrazine détruite %	Pyrimidine formée %
993	8,5	-
1023	19	0,3
1053	27	0,5
1073	50	0,8

Débit d' hélium = 120 cm³/minute . p(pyrazine)= 7 torr.

T= 1050°K

p = 7 torr.

débit d' hélium cm ³ /minute	pyrimidine formée %
250	0,23
120	0,39
50	0,84

2°) Pyrolyse sous faible pression. (p= 5 torr).

Dans cette série d'expériences, pour une même température, les rendements en pyrimidine étaient meilleurs qu'en présence d'hélium. Nous avons suivi par chromatographie en phase gazeuse la formation de 3 composés identifiés comme étant l'acide cyanhydrique, la pyridine et la pyrimidine. Les résultats sont donnés sur le tableau II où sont indiquées les hauteurs relatives des pics de chromatographie correspondant à chacun de ces trois composés.

A 1063°K la quantité de pyrazine consommée était de l'ordre de 20% et la pyrimidine formée représentait 4 à 5% du produit de départ.

Ces expériences nous ont permis de déterminer que l'énergie d'activation de la réaction d'isomérisation de pyrazine en pyrimidine était de 78 ± 10 Kcal/mole (Fig.3).

Signalons que la pyrimidine chauffée à 1050°K dans le même système, conduit à la formation de pyrazine. On peut donc observer l'isomérisation inverse.

Tableau II

T°K	h(HCN)cm	h (Pyridine)cm	h(pyrimidine)cm
1001	12	2,5	9,4
1015	33	-	16
1023	108	10,8	25
1043	260	18,2	50
1065	470	35	96
1077		35	80
1088	600	40	101

III - DISCUSSION

Nous avons observé l'isomérisation thermique de la pyrazine en pyrindine et inversement de pyrimidine en pyrazine.

L'énergie d'activation de la réaction est de l'ordre de 80Kcal/mole.

La décomposition thermique de la pyrazine a été étudiée parallèlement à notre travail par Crow et Wentrup ⁽²⁾. En chauffant à 1270°K la pyrazine sous une pression de 2 torr, 55% de la pyrazine de départ est décomposée. Parmi les produits formés, ces auteurs ont mis en évidence la formation de HCN et de C_2H_2 (36%), de pyridine(0,7%) et de pyrimidine (3%). Ils n'observent pas la formation de polymère contrairement à nos expériences. Ceci peut être dû à ce que la température de leur expérience est plus élevée que dans notre cas.

Le fait que l'on peut observer la formation de pyrimidine par activation thermique et photochimique de la pyrazine nous conduit à faire quelques remarques :

1°) Tout d'abord, nous devons faire des réserves quant au caractère intramoléculaire de l'isomérisation thermique. Ce problème a été souligné par Crow et Wentrup. Il est en effet possible que l'isomère obtenu par voie thermique, puisse être formé par recombinaison des fragments HCN et C_2H_2 . La formation de pyridine semble prouver qu'une telle synthèse est possible.

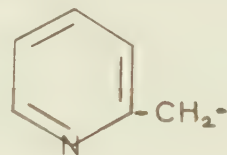
Cependant on devrait observer également dans ce cas, la formation de benzène $(C_2H_2)_3$ et de triazine $(HCN)_3$.

Un calcul simple montre que , si on a en présence 2 n molécules de HCN et n molécules de C_2H_2 qui se recombinent pour donner, soit C_5H_5N ($2C_2H_2 + HCN$) , soit $C_4H_4N_2$ ($2HCN + C_2H_2$), le rapport statistique devrait être de $C_5H_5N / C_4H_4N_2 = 1/2$. $C_4H_4N_2$ peut être soit, la pyrazine, soit la pyrimidine, soit la pyridazine. Si on admet que la pyridazine ne se forme pas pour des raisons chimiques (répulsion des atomes d'azote) et sachant que la chaleur de formation de la pyrazine et de la pyrimidine sont égales, le rapport pyrimidine/pyridine devrait être égal à 1/4. Ceci est pratiquement en accord avec la valeur expérimentale.

Un autre mécanisme possible est celui proposé par Hurd (4) pour la pyrolyse de la pyridine et des picolines. Hurd observe la formation de benzène mais n'obtient pratiquement pas d'acétylène.

Hurd envisage alors les hypothèses suivantes pour expliquer la formation de benzène :

- la pyridine conduirait par coupure du cycle à un radical $\cdot\text{CH} = \text{CH} - \text{CH} :$ qui, en se dimérisant pourrait être responsable de la formation du benzène.
- les picolines conduiraient au radical picolyle par ex: qui se couperait en $\cdot\text{CH} = \dot{\text{C}} - \text{CH}_2$ puis s'isomériserait en $\cdot\text{CH} = \text{CH} - \text{CH} :$
En se dimérisant ce radical formerait le benzène.

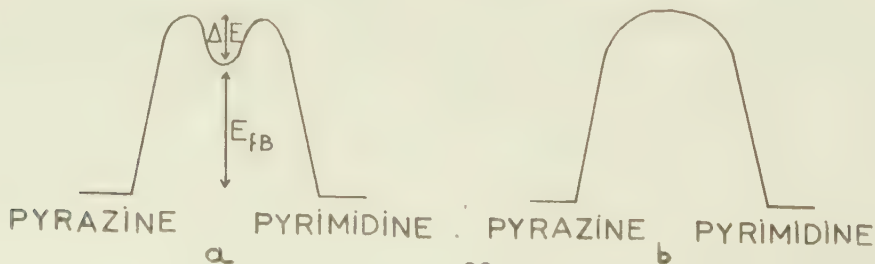


On peut donc envisager que la pyrimidine puisse être synthétisée à partir de fragments analogues carbènes ou nitrènes : $\cdot\text{CH} = \text{N} - \text{CH} :$ ou $\cdot\text{CH} = \text{CH} - \text{N} :$ formés par coupure du cycle de la pyrazine.

2°) Nous ne pouvons cependant pas éliminer l'hypothèse que la formation de pyrimidine par activation thermique de la pyrazine soit due à une réaction de réarrangement intramoléculaire, comme il a été supposé dans les expériences photochimiques.

Nous allons faire l'hypothèse dans ce qui va suivre que la pyrazine s'isomérise thermiquement en pyrimidine par l'intermédiaire d'un benzvalène diazoté.

La pyrazine et la pyrimidine ont une chaleur de formation égale (47 Kcal/mole). L'énergie d'activation que nous avons déterminé expérimentalement, représenterait alors la somme de l'énergie de formation du benzvalène azoté E_{fB} et de l'énergie correspondant à la hauteur du puits de potentiel de l'état fondamental du benzvalène ΔE (Fig.4)



N'ayant pas isolé le benzvalène, il est possible que l'énergie ΔE soit faible ou même nulle (Fig.4 b).

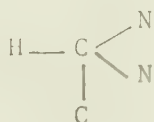
Nous ne connaissons pas la chaleur de formation du benzvalène diazoté. Néanmoins, nous pouvons l'estimer par la méthode d'additivité de groupes proposée par Benson ⁽⁵⁾ et en utilisant les tables données par cet auteur:



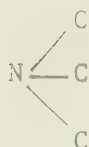
ΔH_f (Kcal/mole)



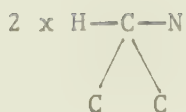
21,13



- 5,2



24,4

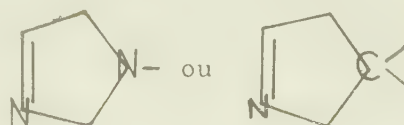


- 10,4



8,59
38,7

A cette énergie il faut ajouter l'énergie de formation de 2 cycles éthylène - imine (55,4 Kcal/mole) et de 2 cycles cyclopentène (11,8 Kcal/mole) supposées analogues à



L'énergie de formation ainsi calculée est $\Delta H_{fB} = 105,9$ Kcal/mole. L'énergie de formation, du benzvalène diazoté à partir de la pyrazine et de la pyrimidine devra donc être égale à $\Delta H_{fB} - \Delta H_{fP} = 105,9 - 46,9 = 59$ Kcal/mole.

Cette valeur est en bon accord avec celle calculée par une autre méthode par Dewar ⁽⁶⁾ pour la chaleur de formation du benzvalène à partir du benzène (58,9 Kcal/mole) .

Si cette estimation est correcte, on en déduit que l'énergie d'activation de la réaction benzvalène azoté $\rightarrow$ pyrazine ou pyrimidine est de :

$$\Delta E = E_{\text{exp.}}^* - E_{fB} = 80 - 59 = 21 \text{ Kcal/mole.}$$

Ceci indique donc qu'on devrait pouvoir isoler le benzvalène si toutefois il ne se décompose pas photochimiquement lors de l'irradiation UV ou chimiquement lors de l'analyse des produits.

3°) On pourrait envisager que par activation thermique, on puisse atteindre des niveaux électroniques excités de la pyrazine à partir desquels pourrait alors se faire l'isomérisation.

Les émissions caractéristiques observées dans les flammes ou les expériences d'onde de choc, sont des preuves expérimentales que des états excités électroniques peuvent être formés par excitation thermique. Il faut néanmoins remarquer que les températures atteintes dans ces cas sont très supérieures à celles que nous avons utilisées pour étudier l'isomérisation thermique de la pyrazine.

L'état triplet $T_{n\pi}^*$ le plus bas de la pyrazine est à 76,5 Kcal/mole au dessus de l'état fondamental et l'état singulet $S_{n\pi}^*$ le plus bas est à 88 Kcal/mole. La valeur expérimentale de l'énergie d'activation de l'isomérisation thermique de pyrazine en pyrimidine est de l'ordre de 80 Kcal/mole et est donc très voisine de l'énergie de l'état triplet le plus bas.

Pour tenir compte de l'éventualité de la formation d'états excités électroniques par excitation thermique, nous avons voulu voir s'il se produisait l'émission de la phosphorescence ($\lambda_{\text{max}} = 372 \text{ nm}$) à partir de la pyrazine chauffée aux températures de pyrolyse (1050°K).

Nous n'avons observé aucune luminescence continue et nous n'avons donc pas pu conclure à la présence d'états excités électroniques formés de façon stationnaire par activation thermique de la pyrazine.

4°) Si on admet que l'état responsable de la réaction photochimique est l'état fondamental excité en vibrations, on devrait obtenir par activation thermique ou photonique les mêmes produits de décomposition. Or, par action de la chaleur, les principaux produits de décomposition obtenus sont l'acide cyanhydrique et l'acétylène tandis que par irradiation UV ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$) il ne se forme que des traces de ces fragments, le produit principal étant un polymère.

Cet argument ajouté à la remarque 1°) (possibilité de formation thermique de l'isomère par synthèse à partir des fragments) rend douteux l'analogie entre l'isomérisation thermique et photochimique.

On peut cependant remarquer que par activation thermique et pour des pressions suffisamment grandes, les états vibrationnels de l'état fondamental sont peuplés "par le bas" selon une distribution en équilibre de Maxwell - Boltzmann. Dans une réaction photochimique, l'état fondamental excité en vibrations est formé par conversion interne, et l'énergie vibrationnelle n'a pas une distribution d'équilibre. En effet, la conversion interne, processus qui permet la conversion de l'énergie électronique en énergie vibrationnelle, se fait par interaction vibronique et conduit de ce fait à l'excitation sélective des vibrations qui mélangent l'état excité et l'état fondamental. Si ces vibrations correspondent à une déformation de la molécule qui favorise le passage à la géométrie du benzvalène par exemple, avant qu'il y ait redistribution de l'énergie sur les différents modes de vibration de la molécule, on peut concevoir que l'isomérisation ait lieu à partir d'un état fondamental chaud et que les produits de photolyse et de pyrolyse soient néanmoins différents

CONCLUSION

Nous avons observé l'isomérisation thermique de la pyrazine en pyrimidine . La discussion qui en découlait ne nous a pas permis de confirmer ou d'infirmier la participation de l'état fondamental excité en vibration comme intermédiaire de l'isomérisation. Il faudrait connaître les processus de désactivation des états électroniques excités de la pyrazine en phase gazeuse. Pour avoir des informations à ce sujet, nous avons fait une étude de la luminescence de la pyrazine en phase gazeuse.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- (1) M. SZWARC - J. Chem. Phys 16 128 (1948)
- (2) W.D. CROW et C. WENTRUP - Tetrahedron Letters 3115 (1968)
- (3) J.TJEBBES - Acta Chemica Scandinavica - 16 916 (1962)
- (4) C.D. HURD et J.I. SIMON - J. Amer. Chem. Soc. 84 4519 (1962)
- (5) S.W. BENSON, F.R. CRUICKSHANK, D.M. GOLDEN, G.R. HAUGEN, H.E.O'NEAL, A.S. RODGERS, R. SHAW et R. WALSH - Chem Rev. 69 279, (1969)
- (6) M.C. BAIRD et M.S.J. DEWAR - J. Amer. Chem. Soc. 91 352 (1969)

C H A P I T R E V I

ETUDE DE LA LUMINESCENCE DE LA PYRAZINE EN PHASE GAZEUSE.

Lorsque nous avons entrepris cette partie de notre travail, Logan et Ross ⁽¹⁾ avaient publié une note , dans laquelle ils décrivaient pour la première fois la fluorescence et la phosphorescence de la pyrazine excitée dans sa bande d'absorption π^* à 313 nm en phase gazeuse.

Par la suite, Logan et Ross ⁽²⁾ ont fait une étude de la luminescence de certains hétéro-cycles azotés en phase gazeuse (dont la pyrazine et la pyrimidine) en s'intéressant plus particulièrement au phénomène de fluorescence de résonance et de fluorescence vibrationnellement équilibrée. Le spectre équilibré à haute pression résulte d'une distribution de Boltzmann des états vibrationnels de l'état singulet excité tandis qu'à faible pression, le spectre de fluorescence de résonance provient de l'état ou des états vibrationnels atteints par absorption directe de la lumière d'excitation. Comme les expériences de Kistiakowsky et Parmenter ⁽³⁾ l'avaient mis en évidence dans le cas de la fluorescence du benzène en phase gazeuse, Logan et Ross s'attendaient à observer un changement dans la forme du spectre de fluorescence avec la pression. En effet, lorsqu'on excite à 253,7 nm le benzène en phase gazeuse à $p < 0,4$ torr , on observe un spectre de fluorescence dit "de résonance" constitué de bandes fines, superposées à un continuum, qui s'élargissent et se déplacent en fréquence lorsque la pression totale augmente.

La durée de vie de l'état $^1B_{2u}$ du benzène, déterminé par Donavan et Duncan ⁽⁴⁾ , est de 6.10^{-7} sec. La durée de vie de l'état $S_{n\pi}^*$ ($^1B_{3u}$) de la pyrazine calculée par intégration du spectre d'absorption est de 3.10^{-7} sec., c'est-à-dire du même ordre de grandeur. Ceci permettait de prévoir pour la pyrazine un effet de pression semblable à celui observé dans le cas du benzène. En ajoutant de l'isopentane, utilisé comme gaz inerte capable d'enlever efficacement l'énergie vibrationnelle,

Logan et Ross n'observent aucun changement dans la forme du spectre d'émission de la pyrazine en phase gazeuse. Le spectre de fluorescence de la pyrazine excitée à 313 nm en phase gazeuse est diffus et différent du spectre d'absorption. Logan et Ross l'attribuent à la fluorescence de résonance. Une pression de 550 torr d'isopentane correspond à 2000 collisions subies par la pyrazine excitée à l'état $S_{n\pi}^*$ pendant sa durée de vie, et devrait donc affecter très fortement le spectre de fluorescence. Comme ce n'est pas le cas, il en résulte que la durée de vie réelle de l'état excité $S_{n\pi}^*$ de la pyrazine en phase gazeuse doit être beaucoup plus courte ($\ll 1\%$) que la durée de vie naturelle.

Le spectre de phosphorescence correspond selon ces auteurs, aux pressions étudiées ($p \gg 1$ torr) à une émission équilibrée. Le rapport de l'intensité de la phosphorescence à l'intensité de la fluorescence est estimé à 1,5. Ce rapport n'est pas modifié quand la pression de pyrazine augmente, par contre, l'intensité de phosphorescence diminue plus rapidement que l'intensité de fluorescence lorsqu'on ajoute de l'isopentane. De ces observations, Logan et Ross estiment la durée de vie de l'état triplet ${}^3B_{3u}$ de la pyrazine en phase gazeuse à $10^{-4} - 10^{-5}$ sec.

De notre côté, nous avons voulu étudier la luminescence de la pyrazine en phase gazeuse en relation avec l'étude des réactions photochimiques. Dans cette optique, il était important :

1°) de déterminer les rendements quantiques d'émission pour connaître l'importance des processus de désactivation radiative.

2°) d'étudier la variation de l'intensité de fluorescence et de phosphorescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation et de la pression, comme nous l'avons fait dans l'étude cinétique de l'isomérisation photochimique (Chapitre IV) .

I- METHODES EXPERIMENTALES.

Les spectres de luminescence ont été étudiés au moyen d'un spectrofluorimètre Bearn (Jobin et Yvon^(*)). Cet appareil utilise la méthode d'illumination à angle droit. La source de lumière excitatrice est une lampe au xénon (150 watts). Les cellules étaient des cuves de quartz suprasil, parallélépipédiques de 1 cm^2 de section avec les 4 faces polies. Ces cellules étaient fermées par un robinet sans graisse ou scellées sous vide.

L'ensemble monochromateur d'analyse - photomultiplicateur (IP 28) a été étalonné en utilisant comme substances standard le sulfate de quinine (10^{-3} M dans H_2SO_4 0,1 N) et le β naphthol ($2 \cdot 10^{-4}\text{ M}$). La sensibilité spectrale de l'appareil S (ν) en fonction de la fréquence ν exprimée en cm^{-1} est simplement déterminée par le rapport de la valeur $\frac{q}{q_{\text{max}}}(\%)$ lue sur l'appareil à la valeur absolue $\frac{q}{q_{\text{max}}}(\%)$ donnée par Lippert⁽⁵⁾ (Tableau I et II).

Etant donné que les émissions étudiées sont peu intenses, on a dû utiliser des largeurs de fente importantes des monochromateurs d'excitation et d'analyse. A la longueur d'onde d'excitation de 313 nm (pour laquelle a été déterminé le rendement quantique d'émission) la largeur de fente du monochromateur d'excitation était de 1 mm (bande passante = 11 nm) et d'une monochromateur d'analyse de 0,3 mm (bande passante = 3 nm).

Pour l'étude comparée à différentes longueurs d'onde et pour l'excitation à 258 nm, les largeurs de fente du monochromateur d'excitation et d'analyse étaient respectivement de 2 et 1 mm, ce qui correspond d'après le constructeur à des bandes passantes de 11 et 5,5 nm pour $\lambda_{\text{exc}} = 258\text{ nm}$.

Le rendement quantique de luminescence a été déterminé par comparaison avec celui du biacétylène en phase gazeuse. Le biacétylène (Light) a été tridistillé et maintenu sous vide et dans l'obscurité juste avant son utilisation.

* Je remercie Madame Bernas qui m'a permis d'utiliser cet appareil.

λ nm	ν cm ⁻¹	$\frac{q}{q_{\max}}$ %	R_{SL}	$\frac{R_{SL}}{R_{\max}}$ %	S_v
645	15500	3	0		
625	16000	6	2	0,9	0,15
588	17000	14	14	6,4	0,46
571	17500	18	23	10,5	0,585
556	18000	24	39	17,8	0,74
540	18500	34,7	58	26,5	0,77
526	19000	46	82	37,5	0,815
513	19500	58,5	114	52,2	0,895
500	20000	71,5	148	68	0,95
488	20500	84,5	179	82	0,91
476	21000	95	205	94	0,99
465	21500	100	218,5	100	1
455	22000	98	216	98,5	1
444	22500	89	197	90	1
435	23000	74	163	74,5	1
425	23500	55,5	120	55	1
416	24000	37,5	73	33,4	0,89
408	24500	21	42	19	0,90
400	25000	10,5	15,5		0,645
392	25500	4	7,5	3,5	0,87

TABLEAU I

Calibrage du spectrofluorimètre Jobin et Yvon

Solution témoin de sulfate de quinine 10^{-3} M dans 0,1 N H₂SO₄

λ nm	ν cm ⁻¹	(S) $\frac{q}{q_{\max}}\%$	R _{SL}	$\frac{R_{SL}}{R_{\max}}$	S _v
500	20000	17	258	11,6	0,685
476	21000	36,5	59	27,2	0,75
455	22000	61	1114	53	0,87
435	23000	92	181,5	85	0,925
416	24000	100	215	100	1
400	25000	84,5	185,5	86	1,07
384	26000	63	149	69,5	1,1
377	26500	69,5	149	69,5	1
370	27000	81	165	76,5	0,945
363	27500	94,5	187,5	87	0,93
357	28000	100	215	100	1
351	28500	93	195	91	0,98
345	29000	76	175	81,5	1,08
339	29500	42	110	51	1,2
333	30000	9	20	9,2	1

TABLEAU II

Calibrage du Spectrofluorimètre
 Solution étalon de β naphtol $2 \cdot 10^{-4}$ M
 $T^{\circ} = 30^{\circ}\text{C}.$

λ nm	258	265	280	291	305	313	324	405
I _{rel}	3,1	4,55	8,9	15,2	19,5	25	32,4	196

TABLEAU III

Intensité relative de lumière d'excitation .Fe=2mm.

On a pris pour valeur du rendement quantique de luminescence du biacétyl :

$$\Phi_e \text{ Biacétyl} = 0,145 \quad \text{pour } \lambda_{\text{exc.}} = 405 \text{ nm} \quad (6)(7)$$

$$\Phi_e \text{ Biacétyl} = 0,011 \quad \text{pour } \lambda_{\text{exc.}} = 313 \text{ nm et } p=40 \text{ torr} \quad (8)$$

Les spectres de luminescence de la pyrazine et du biacétyl en phase gazeuse ont été corrigés et retracés en portant la fréquence (cm^{-1}) en abscisse et intégrés.

Le rendement quantique de luminescence de la pyrazine en phase gazeuse a été déterminé simplement, par la méthode de Parker ⁽⁹⁾ en appliquant la relation :

$$\Phi_{\text{epyrazine}} = \Phi_e \text{ biacétyl} \times \frac{A_e \text{ pyrazine}}{A_e \text{ biacétyl}} \times \frac{D.O. \text{ biacétyl}}{D.O. \text{ pyrazine}} \times \frac{I(405 \text{ nm})}{I(313 \text{ nm})}$$

- $A_e \text{ pyrazine}$ et $A_e \text{ biacétyl}$ sont les aires respectives des spectres de luminescence de la pyrazine et du biacétyl.

- D.O. biacétyl et D.O. pyrazine représentent les densités optiques du biacétyl et de la pyrazine en phase gazeuse dans les conditions expérimentales adoptées.

La densité optique du biacétyl en phase gazeuse a été calculée par la loi de Beer en prenant $\epsilon = 1,8$ à 313 nm et $\epsilon = 17$ à 405 nm ⁽¹⁰⁾.

Le spectre d'absorption de la pyrazine en phase gazeuse dans la région de 313 nm est très structuré. La densité optique moyenne pour $\lambda_{\text{exc.}} = 313 \text{ nm}$ a été déterminée par intégration du spectre d'absorption sur la largeur de bande de 11 nm utilisée pour l'excitation.



Fig. 1
Spectre de luminescence de la pyrazine en phase gazeuse.

— $p = 5$ torr.
 - - - $p = 1$ torr.
 . - . - . $p = 5$ torr + air.

La distribution spectrale relative de la lumière excitatrice (lampe au xénon) a été déterminée au moyen d'une thermopile (Hilger et Schwartz F.T.16) (Tableau III).

Pour les études en fonction de la pression de pyrazine ou de l'addition d'azote, à $\lambda_{exc.} = 313 \text{ nm}$, on a simplement comparé les intensités relatives d'émission maximum pour une même densité optique.

II - RESULTATS.

Le spectre de luminescence obtenu en excitant la pyrazine en phase gazeuse à l'état $S_{n\pi}^*$ à 313 nm ($31\,950 \text{ cm}^{-1}$) dans nos conditions expérimentales (c'est-à-dire à basse résolution) est présenté sur la Fig. 1. Il se compose de deux bandes distinctes : l'une diffuse débutant à $31\,000 \text{ cm}^{-1}$ et ayant son maximum situé à $29\,600 \text{ cm}^{-1}$, la seconde structurée (ou apparaît une progression d'environ 600 cm^{-1}) ayant son premier maximum à $26\,850 \text{ cm}^{-1}$. Ceci est en accord avec les résultats de Logan et Ross ⁽¹⁾ qui ont attribué l'émission située aux plus courtes longueurs d'onde à la fluorescence $S_{n\pi}^* \longrightarrow S_0$ et l'émission à plus grande longueur d'onde à la phosphorescence $T_{n\pi}^* \longrightarrow S_0$.

A) Rendement quantique de luminescence.

Le rendement quantique de luminescence de la pyrazine excitée en phase gazeuse dans sa bande $n\pi^*$ n'avait pas été déterminé jusqu'ici. Cohen et Goodman ⁽¹¹⁾ ont déterminé les rendements quantiques de fluorescence et de phosphorescence de la pyrazine à 77°K dans un verre d'isopentane - méthylcyclohexane et le rendement quantique de fluorescence à 298°K en solution dans l'isooctane. Nous rappelons ici ces valeurs afin de les comparer avec nos résultats :

$$\Phi_p 77^\circ\text{K} = 0,33$$

$$\Phi_{F77^\circ\text{K}} = 6.10^{-4}$$

$$\Phi_F 298^\circ\text{K} = 4.10^{-4}$$

Le rendement quantique de luminescence a été déterminé de deux manières différentes :

1°) en comparant le spectre de luminescence de la pyrazine excitée à 313 nm avec le spectre de luminescence du biacétyl excité à 405 nm. La pression des deux composés était alors choisie pour obtenir les densités optiques égales et relativement faibles ($D.O. < 0,04$ pour un chemin optique de 1 cm) respectivement pour les deux longueurs d'onde d'excitation. Ceci nous permettait d'effectuer des mesures dans des conditions où l'intensité de la lumière excitatrice est peu réduite par l'absorption due au composé lui-même.

On obtient pour valeur du rendement quantique de luminescence de la pyrazine excitée à 313 nm en phase gazeuse

$$\Phi_e \text{ pyrazine} = 2.10^{-3}$$

2°) En comparant le spectre de luminescence de la pyrazine excitée à 313 nm avec le spectre de luminescence du biacétyl excité à la même longueur d'onde. Nous nous plaçons dans ce cas dans les mêmes conditions d'excitation pour les deux substances. On détermine alors :

$$\Phi_e \text{ pyrazine} = 2.3.10^{-3}$$

Rapport du rendement quantique de phosphorescence au rendement quantique de fluorescence.

Les deux bandes d'émission n'étant pas complètement séparées nous avons introduit de l'air dans l'ampoule pour connaître la contribution de la fluorescence (Fig. 1) . L'émission située aux plus grandes longueurs d'onde disparaît complètement. Cette émission est donc inhibée par l'oxygène de l'air, ce qui confirme qu'elle correspond à la phosphorescence de la pyrazine. On peut alors calculer le rapport de la phosphorescence à la fluorescence :

$$\frac{Q_P}{Q_F} = 1,7$$

Les rendements quantiques de fluorescence et de phosphorescence sont alors pour la pyrazine excitée à 313 nm dans sa bande $n\pi^*$, en phase gazeuse à une pression de l'ordre de 1 torr:

$$\Phi_F = 0,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$$

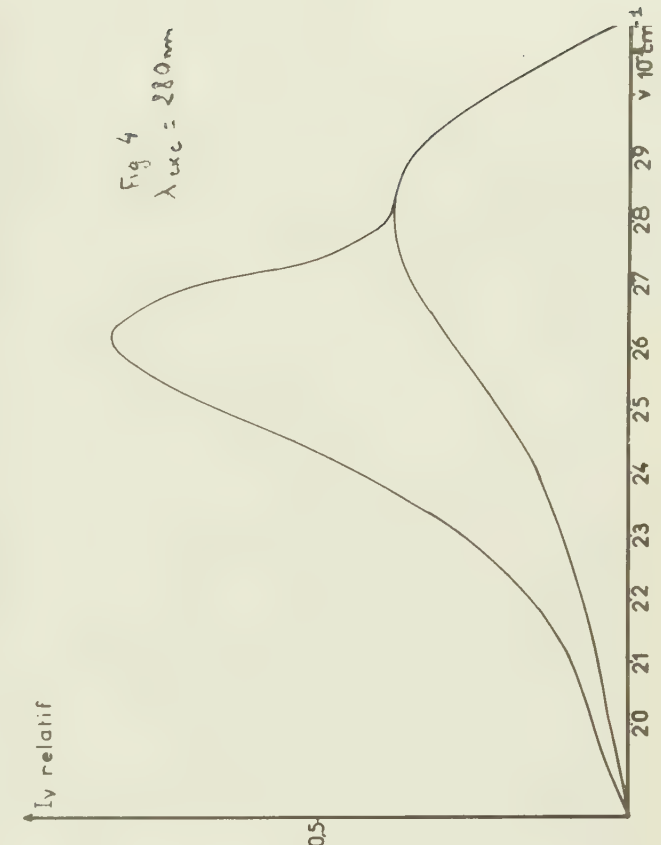
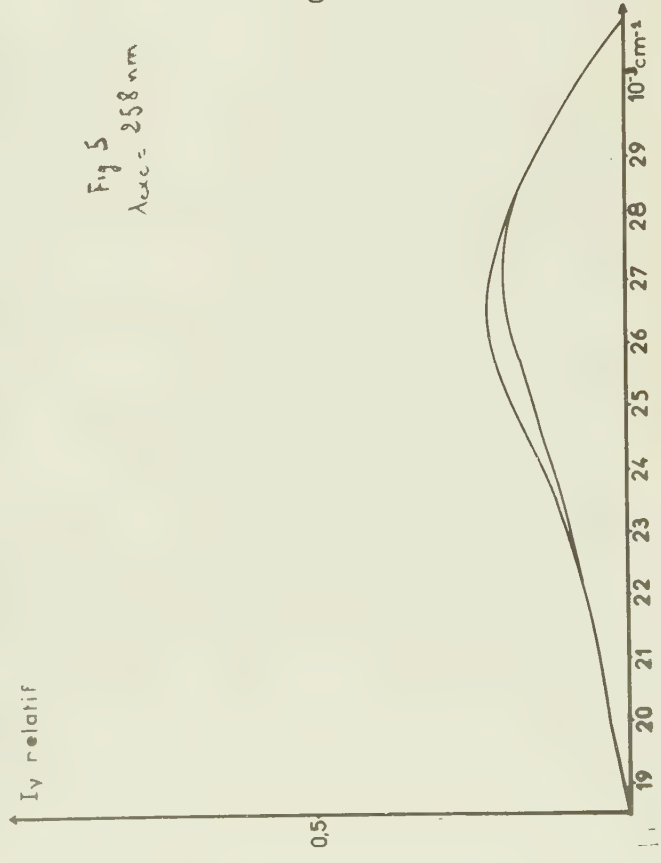
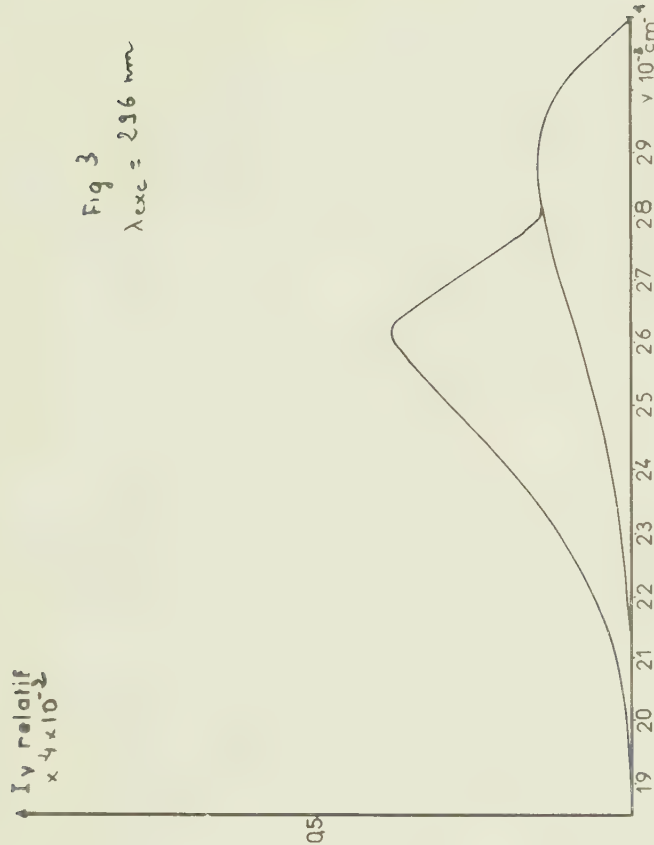
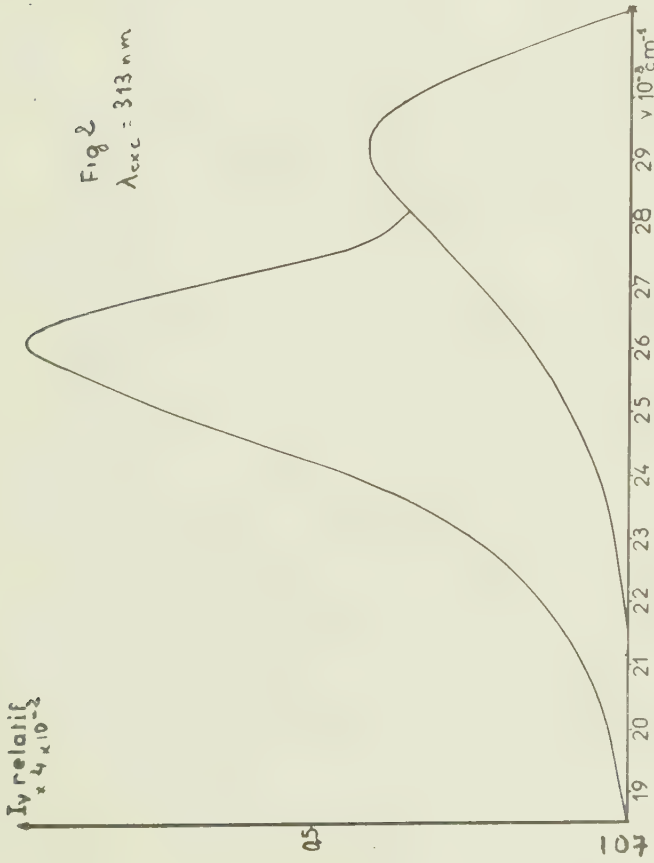
$$\Phi_P = 1,3 \pm 0,4 \cdot 10^{-3}$$

On peut constater que les rendements quantiques ainsi déterminés sont très faibles :

1°) le rendement quantique de fluorescence est du même ordre de grandeur que celui déterminé par Cohen et Goodman (11) en phase solide ($6 \cdot 10^{-4}$) et liquide ($4 \cdot 10^{-4}$). La durée de vie naturelle de l'état $S_{n\pi}^*$ calculée par intégration du spectre d'absorption est de $3 \cdot 10^{-7}$ sec. Si la durée de vie réelle τ_f est égale au produit de la durée de vie naturelle τ_f^0 (c'est-à-dire celle qu'aurait l'état excité $S_{n\pi}^*$ si aucun processus de désactivation non radiative ne se produisait) par le rendement quantique de fluorescence, on peut déduire que la durée de vie réelle de l'état $S_{n\pi}^*$ est :

$$\tau_f = 3 \cdot 10^{-7} \times 8 \cdot 10^{-4} = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ sec.}$$

2°) le rendement quantique de phosphorescence de la pyrazine en phase gazeuse à 298°K est environ 200 fois plus faible que le rendement quantique de phosphorescence de la pyrazine en solution vitreuse à 77°K ($\Phi_P(77^\circ K) = 0,3$). La durée de vie de l'état triplet en phase solide est $2 \cdot 10^{-2}$ sec. D'autre part, Cohen et Goodman (11) ont déterminé qu'à 77°K tous les triplets formés par excitation de la bande $n\pi^*$ émettent. Ils en déduisent une constante de désactivation radiative $k_p = 50 \text{ sec}^{-1}$. La constante de vitesse de la désactivation non radiative qui entre en compétition avec l'émission de phosphorescence en phase gazeuse est donc : $k_t = 50 \times 200 = 10^4$, si on admet que le nombre d'états triplets formés par croisement intersystème est le même en phase gazeuse et en phase condensée.



Il faudrait cependant vérifier si cette hypothèse est exacte en déterminant le rendement en état triplet en phase gazeuse par les méthodes adoptée pour le benzène (photosensibilisation de la phosphorescence du biacétylène ou de l'isomérisation cis-trans du butène).

B) Etude de la luminescence de la pyrazine en phase gazeuse en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Nous avons vu que les réactions photochimiques de décomposition de la pyrazine et de formation d'isomère subissaient un important effet de longueur d'onde. Les rendements quantiques sont environ 100 fois plus faibles lorsque l'on irradie la pyrazine à $\lambda > 300$ nm (1er état singulet excité $S_{n\pi}^*$) que lorsqu'on l'irradie à $240 < \lambda < 254$ nm (2ème état singulet excité $S_{\pi\pi}^*$). Il semble donc que la molécule de pyrazine portée dans son 2ème état excité puisse se désexciter par d'autres processus (par ex: les réactions observées) que l'émission de lumière. Si tel est le cas, on devrait voir diminuer les rendements quantiques des processus radiatifs pour les excitations au niveau $S_{\pi\pi}^*$ par rapport au niveau $S_{n\pi}^*$.

Expérimentalement, cette étude présentait des difficultés . La source de lumière du spectrofluorimètre commercial utilisé étant une lampe au xénon, l'intensité de la lumière excitatrice diminue fortement vers les courtes longueurs d'onde. De plus, l'intensité de luminescence elle-même est très faible et pour la longueur d'onde d'excitation de 258 nm, nous étions à la limite de détection de l'appareil.

Les spectres obtenus à différentes longueurs d'onde sont présentés sur les figures 2,3,4,5 . Ces spectres ont été enregistrés en utilisant une grande largeur de fente des monochromateurs d'excitation et d'analyse et ne présentent de ce fait aucune structure.

Dans le tableau IV nous avons rassemblé les valeurs relatives des aires des pics de luminescence , normalisées pour une même densité optique et une même intensité de lumière excitatrice. Nous avons de plus introduit un facteur de correction pour tenir compte du fait de l'intensité de luminescence n'est pas constante sur toute la longueur du faisceau incident à cause de l'absorption de la lumière par la pyrazine. Ce facteur a été calculé en déterminant le pourcentage de lumière incidente transmise à mi-parcours (5mm) pour chaque longueur d'onde considérée.

Tableau IV

λ (nm)	p(torr)	Aire P + F	Aire F	D.O.	I_{rel}	F_{corr}	$Q_{P+F_{rel}}$	$\frac{P}{F}$
313	6	1,657.23	0,64. 23	0,155	8	1,33	28	1,7
296	6	0,652.23	0,25.23	0,073	5	1,07	29	1,6
280	6	1,5	0,81	0,023	2,9	1	14,6	0,90
265	6	0,82	0,63	0,83	1,5	2,38	1,1	0,30
258	6	0,54	0,48	1,50	1	5	1,2	0,12
258	1	0,34	0,34	0,36	1	1,5	1	0

D'une manière générale, il ressort de ces résultats que :

1°) l'intensité globale de lumière émise par excitation de la pyrazine dans le deuxième état excité $S_{n\pi}^*$ ($\lambda_{exc.} = 265,258$ nm) est plus faible d'un facteur de l'ordre de 30 que la luminescence obtenue par excitation du premier état excité $S_{n\pi}^*$ ($\lambda_{exc.} = 296,313$ nm) .

2°) L'allure générale du spectre semble changer (Fig. 2,3,4,5) . Les deux bandes d'émission distinctes observées en excitant la pyrazine à l'état $S_{n\pi}^*$ deviennent confondues lorsqu'on diminue la longueur d'onde d'excitation. Ceci peut s'expliquer en partie par la diminution du rapport de la phosphorescence à la fluorescence $\frac{P}{F}$. Cependant, si on considère les spectres de luminescence obtenus en présence d'air, c'est-à-dire le spectre de fluorescence, on constate que l'émission de fluorescence a une intensité maximum à 29.000 cm^{-1} pour $\lambda_{exc.} = 313$ nm et à 27.500 cm^{-1} pour $\lambda_{exc.} = 258$ nm. De plus dans ce dernier cas, le spectre s'étend vers les longueurs d'onde plus grandes . Un tel déplacement du spectre de fluorescence vers le rouge a été observé par Stevens ⁽¹²⁾ dans le cas de la fluorescence de l'anthracène en phase gazeuse. Toutefois, Stevens ne propose pas d'explication à ce phénomène. D'autre part, l'intensité de la luminescence pour les excitations au niveau $S_{n\pi}^*$ est très faible, et on peut se demander si le spectre observé correspond réellement à la fluorescence de la pyrazine ou s'il est dû à une émission parasite.

Cette étude a été complétée par une série d'expériences faites dans une matrice de cyclohexane (*) à 77°K. Comme nous l'avons vu précédemment, dans ce cas, la phosphorescence de la pyrazine est intense. Sur le tableau V sont rassemblées les valeurs relatives de l'intensité maximum de la phosphorescence à différentes longueurs d'onde, pour un flux constant de photons:

On constate que l'intensité de phosphorescence est plus faible d'un facteur ~ 2 pour les excitations au niveau $S_{\pi\pi}^*$ ($\lambda_{exc.} = 248, 254, 265 \text{ nm}$) par rapport aux excitations au niveau $S_{n\pi}^*$ ($\lambda_{exc.} = 296, 313 \text{ nm}$)

Tableau V

$\lambda \text{ (nm)}$	248	254	265	280	296	313
$I_p \text{ rel.}$	0,78	0,74	0,80	1,7	1,8	1,5

On peut également remarquer que l'intensité de phosphorescence ne varie pas lorsqu'on excite différents niveaux vibrationnels de l'état $S_{\pi\pi}^*$ ($\lambda_{exc.} = 248, 254, \text{ et } 265 \text{ nm}$).

C) Etude de la luminescence de la pyrazine en phase gazeuse en fonction de la pression.

1°) Excitation à 313 nm.

Lors de leur étude de la luminescence de la pyrazine en phase gazeuse, Logan et Ross (1)(2) ont fait varier la pression de la pyrazine entre 1 et 80 torr. Selon leurs résultats, le spectre est le plus intense pour une pression de pyrazine de 7 torr. A 200 torr, il n'y a plus d'émission. Le rapport de la phosphorescence à la fluorescence n'est pas modifié.

(*) Nous remercions particulièrement Monsieur A. Déroulède qui a bien voulu effectuer ces mesures pour nous.



Fig. 6
Effet de la pression de pyrazine sur l'intensité de luminescence
x phosphorescence .. Fluorescence.

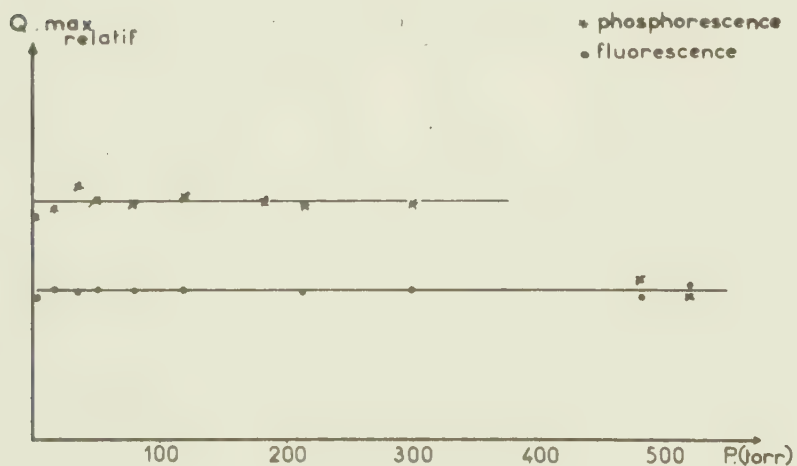


Fig. 7
Effet de l'addition d'azote sur la luminescence de la pyrazine

De plus, Logan et Ross (2) ont ajouté à la pyrazine ($P = 7$ torr) de l'isopentane jusqu'à des pressions de 550 torr. En présence d'isopentane, l'intensité de luminescence diminue (la phosphorescence diminuant plus rapidement que la fluorescence).

Nous avons étudié la variation de l'intensité de luminescence en fonction de la pression de pyrazine entre 1 et 7 torr. Nous avons également ajouté de l'azote jusqu'à des pressions de 600 torr, et comparé l'effet relatif de l'azote, l'argon, le xénon et le butane.

a) Variation de la pression de pyrazine.

La Fig. 6 représente la variation de l'intensité du maximum de la bande de fluorescence et de phosphorescence en fonction de la pression de pyrazine. L'intensité de fluorescence et de phosphorescence augmente linéairement avec la pression entre 1 et 7 torr. Comme la densité optique est d'après la loi de Beer fonction linéaire de la concentration donc de la pression, on peut en déduire que les rendements quantiques de luminescence sont constants dans le domaine de pressions étudiées.

b) Influence de l'addition d'azote.

La Fig. 7 montre l'effet de l'addition d'azote (jusqu'à 500 torr) à la pyrazine en phase gazeuse à une pression de l'ordre de 1 torr. On peut voir que dans ces conditions, l'intensité de fluorescence et de phosphorescence ne varie pas en présence d'azote jusqu'à $p = 300$ torr, aux erreurs expérimentales près. Il semble cependant que l'intensité de la phosphorescence diminue pour des pressions supérieures à 300 torr.

c) Effets comparés de l'addition d'azote, l'argon, de xénon et de butane.

Le tableau VI montre l'effet de l'addition d'azote, d'argon, de xénon et de butane sous une pression de l'ordre de 500 torr à la pyrazine ($p = 5$ torr). On peut constater que la présence d'argon, d'azote et de xénon ne produit pas de modification sensible ni de la fluorescence ni de la phosphorescence, tandis que l'addition de butane produit une diminution des deux composantes de la luminescence, la phosphorescence étant plus réduite que la fluorescence.

Tableau VI

	$Q_{F_{\max}}^{\text{rel.}}$	$Q_{P_{\max}}^{\text{rel.}}$
Pyrazine 5 torr)	4,85	12,9
idem + N ₂ 462 torr	4,5	11,5
idem + Xe 550 torr	4,7	12,2
idem + Ar 575 torr	4,5	12,1
idem + Butane 524 torr	4	4,6

2°) Excitation à 258 nm.

Contrairement à ce qui se passe pour l'excitation au niveau $S_{n\pi}^*$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 313 \text{ nm}$), l'addition de gaz inerte à la pyrazine en phase gazeuse, excitée à 258 nm, produit une augmentation de la luminescence. Celle-ci provient de la phosphorescence, la partie du spectre d'émission située aux plus courtes longueurs d'onde ne variant pas avec la pression (Fig.8).

a) Addition d'azote.

A la pyrazine sous une pression de l'ordre de 1 torr, on a ajouté des quantités croissantes d'azote (Fig.8). Dans le tableau VII, sont rassemblées pour différentes pressions d'azote, les valeurs relatives de l'aire du pic de phosphorescence. Ces valeurs sont calculées en retranchant de l'aire totale de luminescence, l'aire de la bande d'émission qui n'est pas éteinte par l'oxygène de l'air.

Tableau VII

$p(N_2)$ torr	34	50	80	107	120	200	214	300	482	522
Aire relat. ^P	0,13	0,21	0,31	0,44	0,455	0,62	0,59	0,85	0,77	0,79

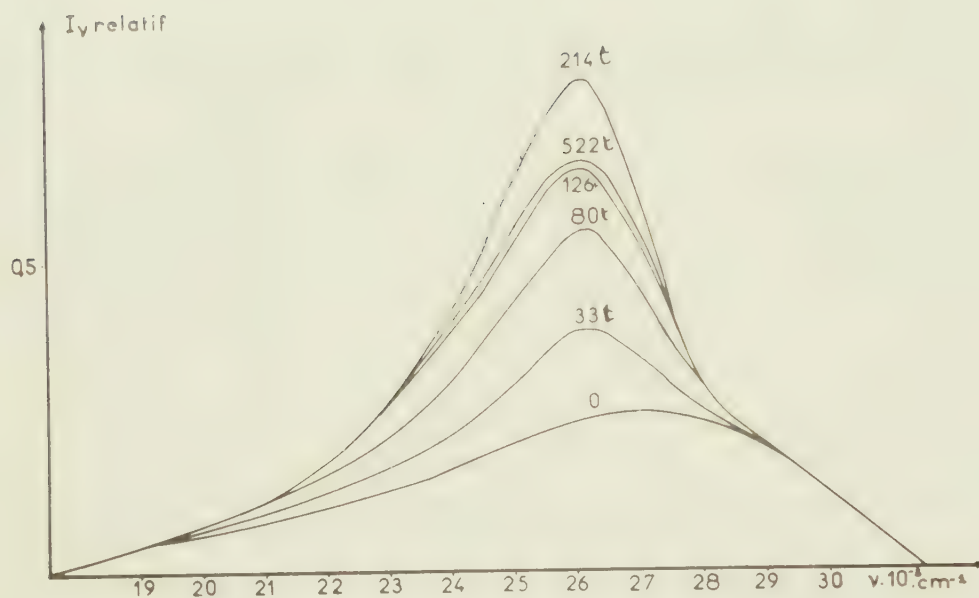


Fig. 8

Spectre de luminescence de la pyrazine excitée à 258 nm en présence d'azote.

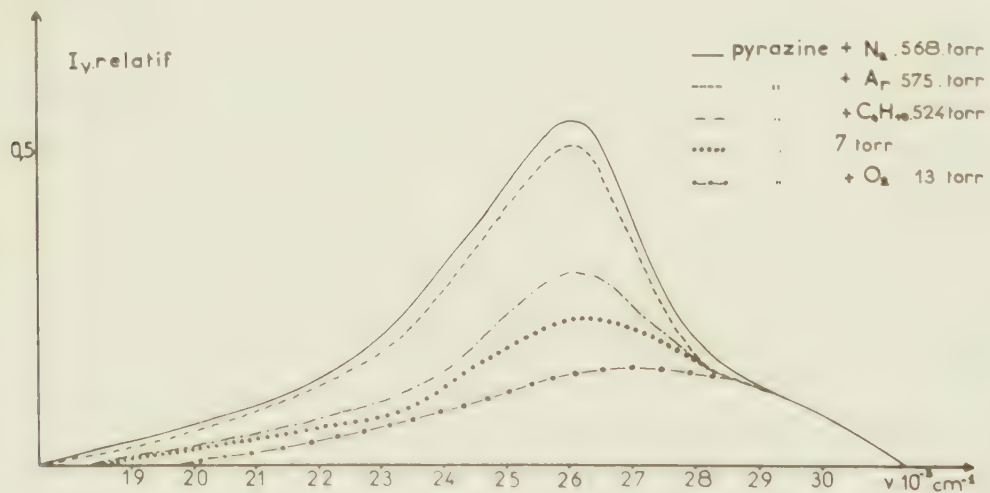


Fig. 9

Spectre de luminescence de la pyrazine excitée à 258 nm en présence de différents additifs.

b) Effet comparé de l'addition d'azote, d'argon, de xénon et de butane.

Pour connaître l'influence relative de ces différents gaz sur la phosphorescence de la pyrazine excitée à 258 nm , nous avons ajouté à la pyrazine (p = 5 torr) de l'azote, de l'argon, du xénon et du butane plus une pression d'environ 500 torr (Fig.8). Les valeurs relatives de l'aire du pic de phosphorescence sont présentées dans le Tableau VIII. L'azote, l'argon et le xénon ont aux erreurs expérimentales près un effet comparable, le butane étant beaucoup moins efficace. Rappelons que lorsqu'on excitait la pyrazine à 313 nm en présence de butane, le nombre de molécules à l'état triplet qui émettaient était également plus faible qu'en présence des autres gaz.

Tableau VIII

Additif	N ₂	Ar	Xe	Butane
A _p rel.	0,78	0,68	0,88	0,36

Discussion de l'effet de la pression et de l'addition de gaz inertes sur la luminescence de la pyrazine.

1°) $\lambda_{exc.} = 313 \text{ nm}$

a) Nous avons observé que le rendement quantique de fluorescence et de phosphorescence variait peu avec la pression de pyrazine entre 1 et 7 torr.

Ceci est en désaccord avec les expériences récentes de Anderson et Kistiakowsky ⁽¹³⁾ qui constatent une augmentation de la phosphorescence lorsque la pression de pyrazine augmente de 0,05 à 5 torr. Les points expérimentaux obtenus par Anderson et Kistiakowsky se placent sur la courbe théorique (Fig.10) déduite du schéma réactionnel suivant :

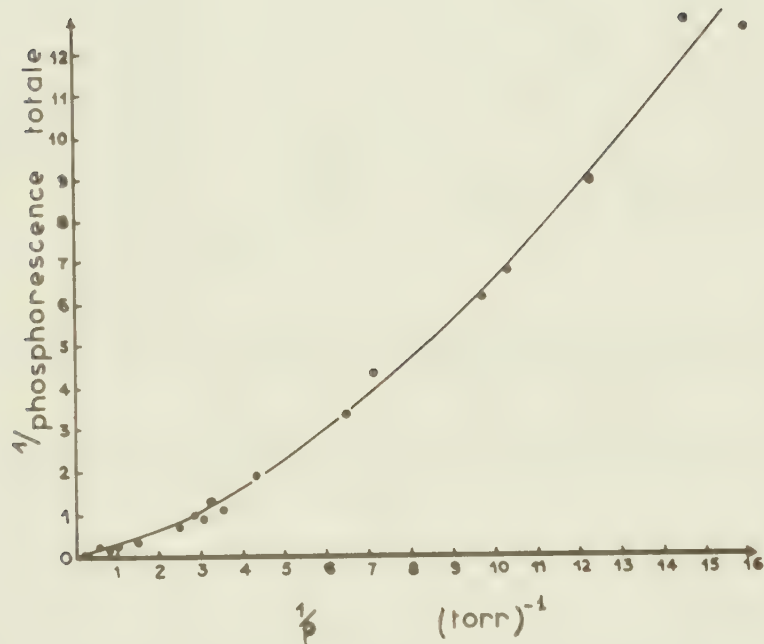
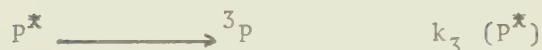
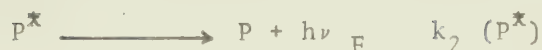


Fig. 10

Variation de l'intensité de phosphorescence en fonction de la pression de pyrazine entre 0,05 et 5 torr selon Anderson et Kistiakowsky (13).

Vitesse de réaction



P pyrazine à l'état fondamental

$P^{\star}$ pyrazine excitée à l'état $S_{n\pi}^{\star}$

3P pyrazine excitée à l'état $T_{n\pi}^{\star}$

p = pression de pyrazine.

Ce mécanisme conduit en appliquant le principe de l'état stationnaire à l'équation : (I_p = intensité de phosphorescence)

$$\frac{1}{I_p} = \frac{a + bp + cp^2}{dp + p^2} =$$

Néanmoins, comme le font remarquer les auteurs, l'origine de cette courbe n'est pas certaine. La portion de courbe entre 1 et 5 torr est assimilable aux erreurs expérimentales près à une droite. Si tel est le cas, on peut considérer que le rendement quantique de phosphorescence reste constant dans la région comprise entre 1 et 5 torr, ce que nous avons déduit de nos expériences.

b) Selon nos résultats, la présence d'un gaz inerte (N_2 , Ar, Xe) ne produit pas non plus de diminution sensible de l'intensité de fluorescence et de phosphorescence, tandis que l'isopentane (selon Logan et Ross) et semble-t-il le butane ont un effet important. Cette différence ne peut pas être due seulement à la différence des vitesses des réactions d'extinction bi-moléculaires des états excités par ces deux séries de composés. Il est possible que des réactions photochimiques d'arrachement d'atomes d'hydrogène interviennent pour détruire rapidement les états excités S_{nn}^* et T_{nn}^* lorsque l'additif est un composé comportant des atomes d'hydrogène mobiles. Une preuve à l'appui de cette hypothèse est notre propre observation de la phosphorescence (toutefois très faible) de la pyrazine en solution dans le perfluorométhylcyclohexane à 298°K, alors que celle-ci n'a jamais été observée lorsque la pyrazine est en solution dans un hydrocarbure (isooctane) ou dans l'eau et l'alcool.

$$2^\circ) \quad \lambda_{exc.} = 258 \text{ nm}$$

L'effet le plus important du point de vue du mécanisme de la réaction de photoisomérisation est l'augmentation de la phosphorescence de la pyrazine avec la pression, tandis que l'émission attribuée à la fluorescence ne varie pas.

Pour expliquer ce phénomène, on peut envisager que l'état T_{nn}^* responsable de la phosphorescence se forme à partir du deuxième état singulet excité (S_{nn}^*), avant que ce dernier se désactive dans le premier état singulet excité fluorescent (S_{nn}^*). Le passage $S_{nn}^* \rightsquigarrow T_{nn}^*$ se ferait par l'intermédiaire d'un état ou d'une espèce excitée en vibration, d'une durée de vie suffisamment longue pour être désactivée par collision vers l'état triplet T_{nn}^* phosphorescent. Si cette hypothèse est exacte, c'est-à-dire si l'augmentation de la phosphorescence est due à la stabilisation par collisions d'une espèce ou d'un état excité vibrationnellement, on doit obtenir selon la loi de Stern Volmer, une variation linéaire de l'inverse du rendement quantique de phosphorescence $\frac{1}{\phi_p}$ en fonction de l'inverse de la pression $\frac{1}{p}$. Si on porte les valeurs expérimentales de l'inverse de l'aire du pic de phosphorescence (qui est proportionnelle au rendement quantique) $\frac{1}{A_p}$ en fonction de $\frac{1}{p(N_2)}$, dans le cas où on a ajouté de l'azote

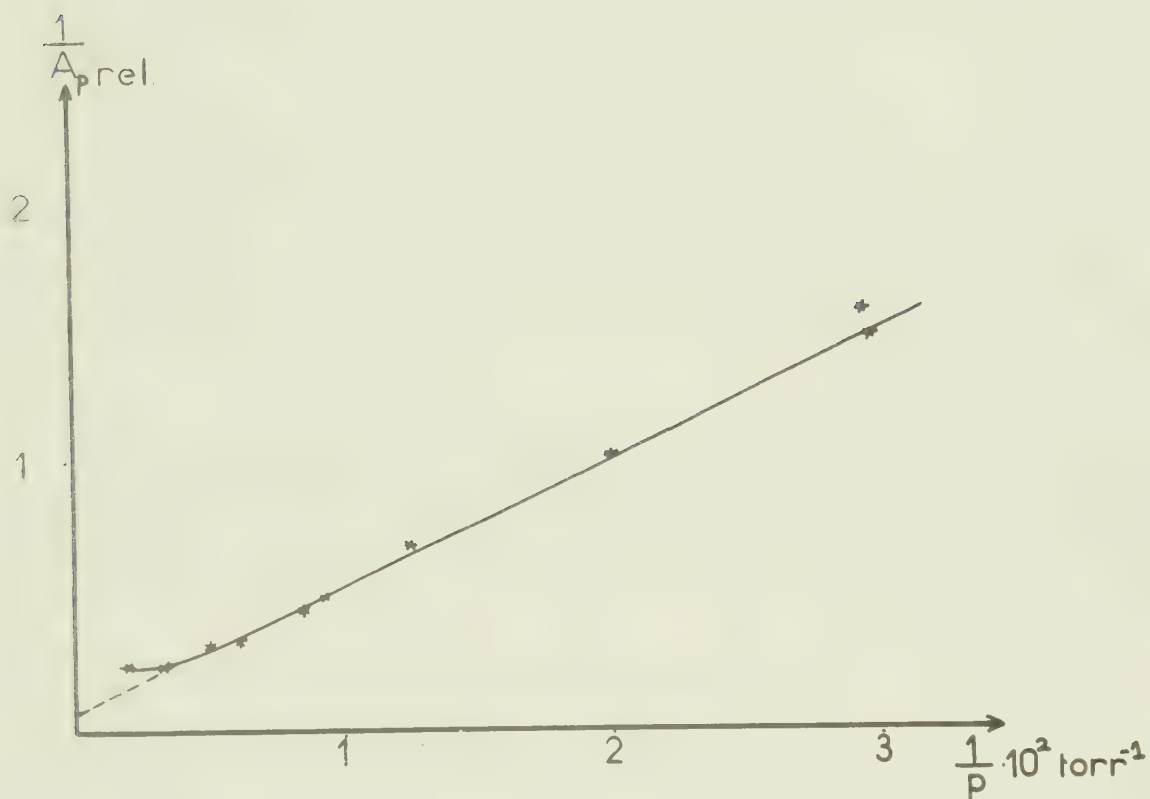


Fig. 11

Augmentation de l'aire du pic de phosphorescence
en fonction de la pression d'azote pour la pyrazine
excitée à 258 nm.

à la pyrazine, on obtient effectivement une droite (Fig. 11).

La loi d'augmentation de la phosphorescence de la pyrazine excitée à 258 nm avec la pression, semble donc bien être en accord avec la stabilisation par collision d'une espèce excitée en vibration. Néanmoins deux points méritent d'être éclaircis :

1°) On peut se demander si l'effet de pression observé ici n'est pas identique à celui observé par Anderson et Kistiakowsky pour la pyrazine excitée à 311 nm entre 0,05 et 5 torr. Dans le cas de l'excitation à 258 nm, le domaine de pression où la fréquence de collision serait suffisamment grande pour entrer en jeu, serait situé vers les plus hautes pressions parce que l'énergie fournie à 258 nm est supérieure à l'énergie fournie à 313 nm.

Pour comparer les expériences de Anderson et Kistiakowsky (pour lesquelles la concentration en pyrazine varie) avec les nôtres (où la concentration en pyrazine reste constante), il faut examiner les courbes

$\frac{P}{I_p} = f\left(\frac{1}{p}\right)$ dans le cas du travail de Anderson et Kistiakowsky et

$\frac{1}{I_p} = f\left(\frac{1}{p}\right)$ dans notre cas.

D'après le schéma cinétique proposé par Anderson et Kistiakowsky

$$\frac{P}{I_p} = \frac{a + bp + cp^2}{d + p}$$

Cette équation ne conduit pas à une droite lorsqu'on porte sur un graphique $\frac{P}{I_p}$ en fonction de $\frac{1}{p}$ et la courbe tend vers une valeur limite quand la pression tend vers zéro.

Dans nos expériences, nous observons que $\frac{1}{I_p}$ varie linéairement en fonction de $\frac{1}{p}$ dans le domaine de pression étudié. De plus ϕ_p tend vers zéro vers les faibles pressions, ainsi nous n'observons plus la phosphorescence à la plus faible pression étudiée. ($p = 1$ torr).

Ceci semble donc indiquer que l'effet de pression observé pour $\lambda_{exc.} = 258 \text{ nm}$ est différent de l'effet observé pour $\lambda_{exc.} = 311 \text{ nm}$.

2°) Le fait que l'on ne détecte pas d'émission de phosphorescence pour $\lambda_{exc.} = 258 \text{ nm}$ et $p = 1 \text{ torr}$ alors qu'on observe une émission attribuée à la fluorescence, nous conduit à nous poser une deuxième question. Nous avons en effet vu que par excitation de l'état $S_{n\pi}^*$ à 313 nm, on observait une émission de phosphorescence et une émission de fluorescence dans le rapport $\frac{P}{F} = 1,7$. Lorsque la pyrazine est excitée à 258 nm il doit se produire une conversion interne de $S_{\pi\pi}^* \rightsquigarrow S_{n\pi}^*$, puisqu'on observe la fluorescence à partir de $S_{n\pi}^*$. Pourquoi alors cet état $S_{n\pi}^*$ fluorescent ainsi formé par conversion interne ne conduirait pas par croisement intersystème à l'état $T_{n\pi}^*$ phosphorescent?

Et comment expliquer que, pour $\lambda_{exc.} = 258 \text{ nm}$, lorsqu'on ajoute un gaz tel que l'azote, la fluorescence reste constante, la phosphorescence augmente et le rapport $\frac{P}{F}$ tende pour les grandes pressions vers une valeur limite de 2 qui est sensiblement celle qu'on observait par excitation à 313 nm ?

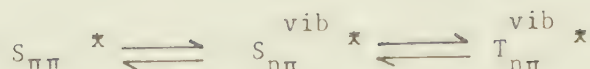
Plusieurs explications peuvent être envisagées:

- étant donné que le rendement quantique de luminescence est très faible à $\lambda_{exc.} = 258 \text{ nm}$, il est possible que la présence de traces d'oxygène, qu'on ne peut pas complètement éliminer, puisse éteindre cette très faible phosphorescence.

- nous avons envisagé la possibilité que l'émission non inhibée par l'oxygène dans le cas de l'excitation à 258 nm n'est pas la fluorescence de la pyrazine, mais une émission parasite. Dans ce cas, la conversion interne $S_{\pi\pi}^* \rightsquigarrow S_{n\pi}^*$ n'aurait pas lieu et l'état triplet phosphorescent serait formé par désactivation vibrationnelle d'une espèce ou d'un état formé directement à partir de $S_{\pi\pi}^*$, comme nous l'avons supposé plus haut.

- Si l'effet observé n'est pas dû à des causes accidentelles (présence de traces d'oxygène, émission parasite) on peut supposer qu'il existe un

équilibre :



L'état $S_{n\pi}^{vib}^*$ pourrait conduire à l'émission de fluorescence (d'intensité plus faible et déplacée vers le rouge par rapport à l'état $S_{n\pi}^*$ formé à 313 nm) .

Cet équilibre, serait déplacé en présence de gaz vers l'état triplet qui alors se désactiverait par collisions vers ses états vibrationnels les plus bas puis émettrait la phosphorescence.

Porter et Coll. ⁽¹⁴⁾ ont récemment mis en évidence un effet semblable à celui que nous décrivons ici : il se produit une augmentation avec la pression d'un gaz inerte , du nombre d'états triplets formés en phase gazeuse (mesurés par la densité optique de l'absorption triplet-triplet, observés par la méthode de photolyse éclair) dans le cas du naphthalène, de l'anthracène et du pyrène. Les courbes représentant $\frac{1}{D.O}$ en fonction de $\frac{1}{P}$ sont , comme dans notre cas, des droites qui tendent vers une limite pour les grandes pressions. Porter et coll. attribuent cette augmentation à la stabilisation par collisions de l'état triplet vibrationnellement excité en équilibre avec l'état singulet formé dans l'acte primaire :



S_0 est la molécule à l'état fondamental,

S_1 est la molécule dans l'état singulet excité

T^{vib} est un niveau de l'état triplet dégénéré avec S_1

T_1 est l'état triplet vibrationnellement équilibré

M est un gaz inerte.

La limite vers laquelle tend le rendement en états triplets vers les hautes pressions est due, selon ces auteurs au fait que, pour les grandes pressions la désactivation vibrationnelle de l'état singulet a lieu avant le croisement intersystème. L'état triplet est alors formé par croisement intersystème à partir de l'état singulet vibrationnellement équilibré et ne peut plus retourner vers celui-ci. Il s'ensuit que pour les pressions les plus élevées la relaxation vibrationnelle n'est plus le processus qui contrôle la vitesse de réaction.

CONCLUSION

L'augmentation avec la pression de la phosphorescence de la pyrazine excitée en phase gazeuse à 258 nm , indique la stabilisation par collisions d'une espèce excitée en vibration. L'effet des gaz inertes sur le rendement quantique d'isomérisation avait prouvé l'existence d'une espèce intermédiaire capable de se désactiver par collisions. Il est tentant de relier ces deux phénomènes. Ceci pouvait se faire par une analyse cinétique des résultats expérimentaux, ce que nous allons examiner dans la discussion

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

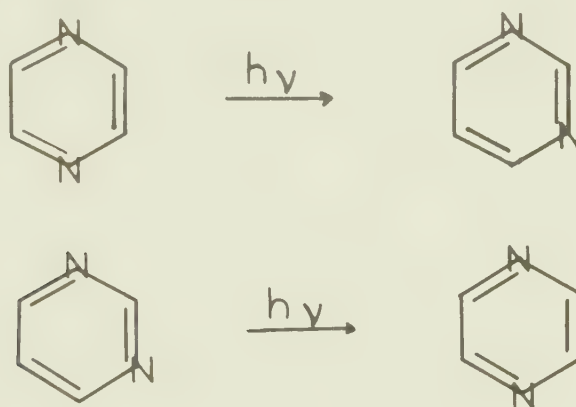
- (1) L.M. LOGAN et I.G. ROSS - J. Chem Phys. 43 2903 (1965)
- (2) L.M. LOGAN et I.G. ROSS - Act. Phys. Polonica 34 721 (1968)
- (3) G.B. KISTIAKOWSKY et C.S. PARMENTER - J. Chem. Phys 42 2942 (1965)
- (4) J.W. DONOVAN et A.F.B. DUNCAN - J. Chem. Phys 35 1389 (1961)
- (5) R. LIPPERT, W. NAGELE, I. SEIBOLD-BLANKENSTEIN, W. STEIGER
et W. VOSS - Z anal Chem 170 1 (1959)
- (6) G.M. ALMY, P.R. GILLETTE - J. Chem. Phys 11 188 (1943)
- (7) H. ISHIKAWA et W.A. NOYES Jr - J. Chem Phys 37 583 (1962)
- (8) H. ISHIKAWA , Doctoral Dissertation, University of Rochester (1962)
Dans Photochemistry - J.G. CALVERT, J.N. PITTS Jr. (John Wiley and Son:
(1966) p. 325.
- (9) C.A. PARKER, Photoluminescence of Solutions - (Elsevier, 1968)p.262.
- (10) J.G. CALVERT , J.N. PITTS Jr. dans Photochemistry p. 422
- (11) B.J COHEN et L. GOODMAN - J. Chem. Phys. 46, 713 (1967)
- (12) B.STENVENS et E. HUTTON - Mol. Phys. 3 71, (1960)
- (13) E.M. ANDERSON et G.B. KISTIAKOWSKY , J. Chem Phys. 51, 182 (1969)
- (14) G.W. ASHPOLE, S.J. FORMOSINHO et G. PORTER - Chem Com. 1305 (1969)

CHAPITRE VII

DISCUSSION

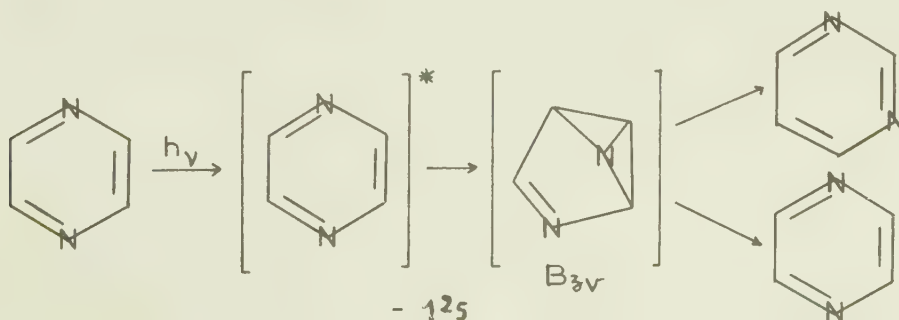
I - SYNTHESE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Au courant de ce travail, nous avons décrit une nouvelle réaction photochimique, l'isomérisation de la pyrazine en pyrimidine ainsi que la réaction inverse



Cette réaction se manifeste par un déplacement intramoléculaire des atomes du noyau aromatique et semble s'apparenter aux réactions de ce type qui ont été découvertes par différents auteurs pour les composés benzéniques (Chapitre I).

L'étude de cette transposition dans le cas des dérivés méthylés de la pyrazine a permis d'observer le caractère spécifique du déplacement des atomes du cycle : seuls peuvent s'échanger un atome de carbone et un atome d'azote en position voisine. Ceci nous a conduit à faire l'hypothèse que l'isomérisation se faisait par l'intermédiaire d'un composé ayant la structure d'un benzvalène diazoté.



L'étude quantitative de la réaction photochimique fait ressortir les faits suivants :

a) l'isomérisation est possible lorsque la pyrazine ou la pyrimidine sont portés dans les niveaux singulets excités $S_{n\pi}^*$ ou $S_{\pi\pi}^*$. Toutefois, le rendement quantique est environ 100 fois plus faible pour les irradiations à 313 nm ($S_{n\pi}^*$) que pour les irradiations à 254 nm ($S_{\pi\pi}^*$). Il n'augmente pas lorsqu'on fait croître l'énergie d'excitation dans le niveau $S_{\pi\pi}^*$ ($\lambda < 258$ nm).

b) le rendement quantique d'isomérisation est réduit par l'addition de gaz étrangers dans les deux domaines d'irradiation. La décomposition totale du produit de départ, diminue également (plus vite que l'isomérisation) quand la pression augmente. Dans les deux cas, cette diminution obéit à la loi de Stern-Volmer: $\frac{1}{\Phi}$ est fonction linéaire de la pression mais n'extrapole pas à $\Phi = 1$ pour une pression nulle.

L'isomérisation se produit aussi thermiquement entre 1000 et 1100 °K avec une énergie d'activation de l'ordre de 80 Kcal/mole.

Enfin, une étude de la luminescence de la pyrazine en phase gazeuse a mis en évidence une augmentation de la phosphorescence avec la pression de gaz étrangers dans le cas où la pyrazine est excitée dans la bande d'absorption $\pi\pi^*$. Cet effet peut être attribué à la stabilisation par collisions d'une espèce vibrationnellement excitée et suit la loi de Stern-Volmer ($\frac{1}{A_p}$ est fonction linéaire de $\frac{1}{p}$).

II - EXCITATION AU NIVEAU $S_{\pi\pi}^*$ ($^1B_{2u}$).

Nous examinerons d'abord le cas des irradiations dans la bande $\pi\pi^*$. Pour les irradiations à $\lambda < 265$ nm, les faits expérimentaux les plus significatifs sont :

1°) le rendement quantique d'isomérisation est indépendant de la longueur d'onde d'excitation et de la température. Ceci signifie que la réaction ne dépend pas de l'énergie vibrationnelle en excès de l'état $S_{\pi\pi}^*$.

2°) L'augmentation de la pression d'un gaz étranger inerte, ajouté à la pyrazine produit une diminution du rendement quantique d'isomérisation et une augmentation de l'émission de phosphorescence. Ceci nous conduit à faire l'hypothèse que ces deux effets sont dûs à la désactivation par collisions d'une même espèce "chaude". Nous pouvons sur cette base proposer un schéma cinétique et vérifier la validité de notre hypothèse si les résultats expérimentaux sont en accord avec les équations cinétiques déduites du mécanisme adopté .

A/ Toutefois, avant d'écrire le mécanisme réactionnel , nous devons tenir compte des considérations suivantes :

1°) L'espèce qui est désactivée par collisions ne peut être :

- ni l'état singulet $S_{\pi\pi}^*$ formé dans l'acte primaire d'absorption de la lumière,
- ni le benzvalène diazoté intermédiaire de la transposition.

En effet,

a) l'état singulet $S_{\pi\pi}^*$ doit avoir une durée de vie plus courte que la fréquence de collisions. On peut en effet calculer par la théorie cinétique des gaz, que le nombre de collisions subies par une molécule de pyrazine en présence d'un gaz (tel que N_2 , Xe, Butane) sous une pression p est de l'ordre de $10^7 \times p$ (torr). Dans cette évaluation le diamètre de collision est calculé en considérant les molécules comme des sphères rigides sans tenir compte des interactions à longue distance. Pour une pression de 10 torr, il y a une collision environ toutes les 10^{-8} sec. L'espèce qui est désactivée par collisions doit donc avoir une durée de vie supérieure à 10^{-8} sec. Or la durée de vie réelle de l'état $S_{\pi\pi}^*$ est inférieure à 10^{-8} sec. car, :

- on n'observe pas d'émission de fluorescence à partir de cet état , d'où on peut déduire un rendement de fluorescence très faible (inférieur à 10^{-4}) . La durée de vie radiative calculée par intégration du spectre d'absorption étant d'environ 10^{-8} sec. , on en déduit une durée de vie réelle de l'état $S_{\pi\pi}^*$: $\tau_{S_{\pi\pi}^*} = \tau_{rad} \times \Phi_F < 10^{-12}$ sec.

- l'état singulet $S_{\pi\pi}^*$ ($^1B_{2u}$) est le deuxième état singulet excité. La conversion interne $S_{\pi\pi}^* \xrightarrow{\quad} S_{n\pi}^*$ est généralement considérée comme un processus rapide même en l'absence de collisions. Ceci doit être particulièrement le cas pour les molécules hétérocycliques : en effet le spectre d'absorption $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi}^*$ des diazines est diffus (c'est-à-dire que l'état $S_{\pi\pi}^*$ a une très courte durée de vie), en particulier si on le compare au spectre d'absorption correspondant aux mêmes transitions pour les molécules aromatiques analogues. Ceci révèle l'existence d'un processus de désactivation non radiative très rapide (prédissociation, isomérisation, ou conversion interne) dans le cas des diazines. Selon Hochstrasser et Marzacco ⁽¹⁾, cet élargissement du spectre d'absorption $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi}^*$ est dû à une interaction vibratoire importante avec l'état $S_{n\pi}^*$ d'énergie inférieure, ce qui facilite évidemment la conversion interne. L'existence d'une telle conversion interne $S_{\pi\pi}^* \xrightarrow{\quad} S_{n\pi}^*$ est confirmée par le fait que l'on observe une émission attribuée à la fluorescence de l'état $S_{n\pi}^*$ lorsque la pyrazine est excitée à 258 nm.

b) Si les collisions favorisaient la réaromatisation du benzvalène diazoté, supposé être un intermédiaire de l'isomérisation, en pyrazine, on devrait obtenir par photolyse de la pyrimidine une augmentation du rendement quantique de formation de pyrazine par addition de gaz étrangers. Expérimentalement en présence d'un gaz inerte, le rendement quantique de formation de pyrazine à partir de la pyrimidine diminue de la même façon que le rendement quantique de formation de pyrimidine.

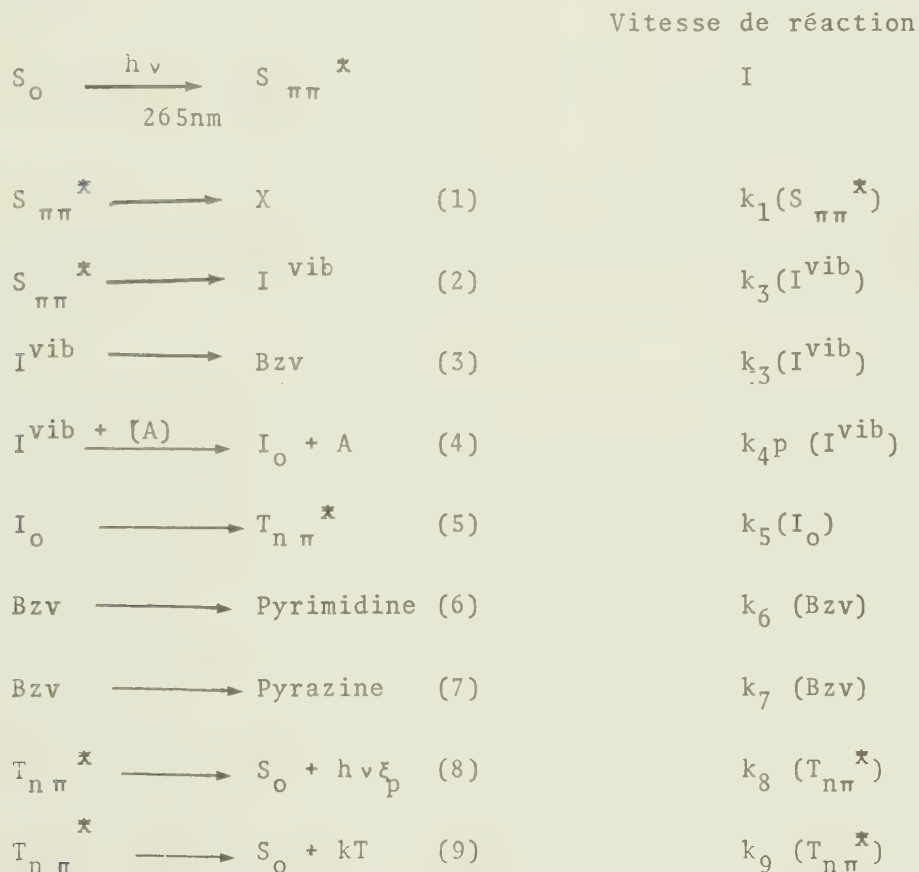
En conséquence, nous postulons dans le schéma cinétique, l'existence d'une espèce intermédiaire I précurseur du benzvalène. Nous discuterons plus loin la nature possible de cet intermédiaire.

2°) Les réactions photochimiques observées dans le cas de la pyrazine irradiée à 254 nm, en phase gazeuse, sont loin de rendre compte de la dissipation de toute l'énergie absorbée. En effet, bien que le rendement quantique diminue lorsque la pression augmente, il n'extrapole pas à $\Phi = 1$ pour une pression nulle. De plus, la somme des rendements quantiques d'isomérisation et de luminescence est également < 1 quand la pression tend vers zéro.

La majeure partie de l'énergie emmagasinée par la molécule est donc dissipée par des processus qui jusqu'à présent échappent à notre détection. Pour tenir compte de cet important déficit, nous introduirons dans le schéma une réaction qui représente globalement tous les processus autre que le passage en I. (réaction 1 du schéma ci-dessous).

B) Schéma Cinétique.

Nous pouvons maintenant proposer le schéma réactionnel suivant pour l'isomérisation photochimique de la pyrazine irradiée dans sa bande d'absorption $\pi\pi^*$ en phase gazeuse:



L'application du principe de l'état stationnaire à $S_{\pi\pi}^*$, I_{vib} , B_{zv} et $T_{n\pi}^*$ conduit aux équations suivantes :

$$\Phi_{\text{Pyrimidine}} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \frac{k_6}{k_6 + k_7} \frac{k_3}{k_3 + k_4 p} \quad (\text{I})$$

$$\Phi_{\text{Phosphorescence}} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \frac{k_8}{k_8 + k_9} \frac{k_4 p}{k_3 + k_4 p} \quad (\text{II})$$

d'où on déduit :

$$\frac{1}{\Phi_{\text{Pyrimidine}}} = \frac{k_1 + k_2}{k_2} \frac{k_6 + k_7}{k_6} \left(1 + \frac{k_4 p}{k_3} \right) \quad (\text{III})$$

$$\frac{1}{\Phi_{\text{Phosphorescence}}} = \frac{k_1 + k_2}{k_2} \frac{k_8 + k_9}{k_8} \left(1 + \frac{k_3}{k_4} \frac{1}{p} \right) \quad (\text{IV})$$

Les équations (III) et (IV) qui expriment la loi de Stern-Volmer, indiquent que l'inverse du rendement quantique de formation de pyrimidine varie linéairement avec la pression et l'inverse du rendement quantique de phosphorescence avec l'inverse de la pression. Nous avons vu dans les chapitres précédents qu'expérimentalement il en était effectivement ainsi (Fig.11 Chapitre IV et Fig.11 chapitre VI). En fait, la Fig.11 Chap.VI ne représente pas $\frac{1}{\Phi_p}$ en fonction de $\frac{1}{p}$ mais $\frac{1}{A_p}$ en fonction de $\frac{1}{p}$. En effet, A_p , l'aire du pic de phosphorescence est proportionnelle à Φ_p . D'autre part Φ_p est très faible et nous n'avons pu déterminer quantitativement que son ordre de grandeur.

De plus, les expressions (III) et (IV) comportent des relations entre les différentes constantes de vitesse : ainsi le rapport R de la pente de la droite de Stern-Volmer à l'ordonnée à l'origine est :

dans l'expression (III) :

$$R(\text{III}) = \frac{k_4}{k_3}$$

et dans l'expression (IV) :

$$R(\text{IV}) = \frac{k_3}{k_4}$$

donc :

$$R(\text{III}) = \frac{1}{R(\text{IV})}$$

Expérimentalement en comparant les rapport R(III) et R(IV) déduits des Fig. 11 Chap. IV et Fig. 11 Chap. VI, lorsque l'azote est le gaz inerte ajouté, on a :

$$R(\text{III}) = 1,8 \cdot 10^{-3}$$

$$R(\text{IV}) = 500 \quad \text{d'où} \quad \frac{1}{R(\text{IV})} = 2 \cdot 10^{-3}$$

Il semble donc, à moins que cet accord ne soit fortuit, que le schéma proposé est correct : Les deux effets de pression inverses proviennent de la désactivation par collisions d'une même espèce qui est responsable de l'isomérisation et qui se stabilise pour conduire à l'état triplet $T_{n\pi}^*$ phosphorescent.

Le fait que l'azote, l'argon, et le xénon ont sensiblement la même efficacité pour inhiber l'isomérisation ou augmenter la phosphorescence est également en accord avec ces résultats.

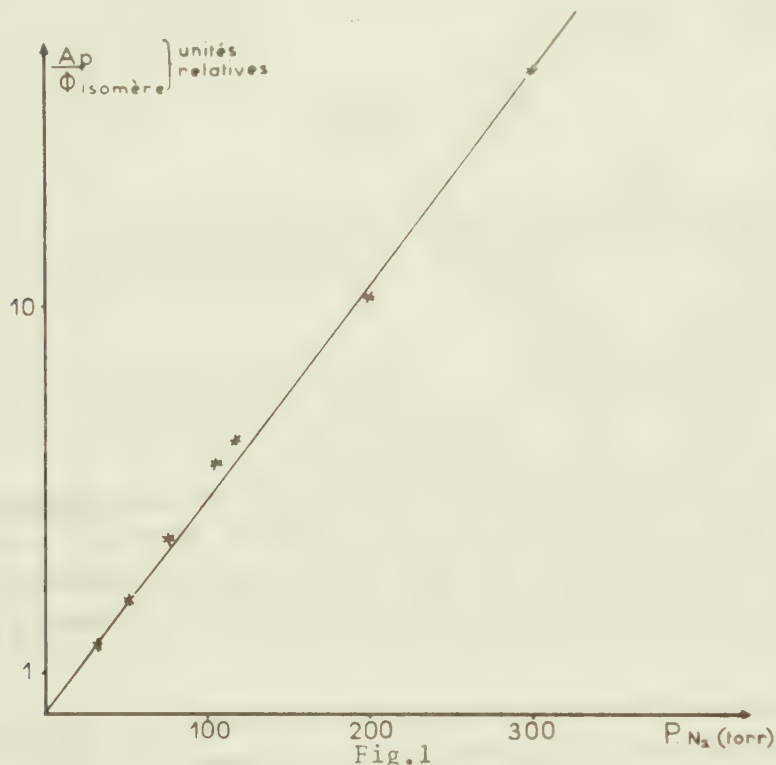
Une autre relation qu'on peut déduire des équations (I) et (II) est :

$$\frac{\Phi_{\text{Phosphorescence}}}{\Phi_{\text{Pyrimidine}}} = \frac{k_8}{k_8 + k_9} \cdot \frac{k_6 + k_7}{k_6} \cdot \frac{k_4}{k_3} p \quad \text{ou}$$

$$\frac{A_{\text{Phosphorescence}}}{\Phi_{\text{Pyrimidine}}} = K \frac{k_8}{k_8 + k_9} \cdot \frac{k_6 + k_7}{k_6} \cdot \frac{k_4}{k_3} p$$

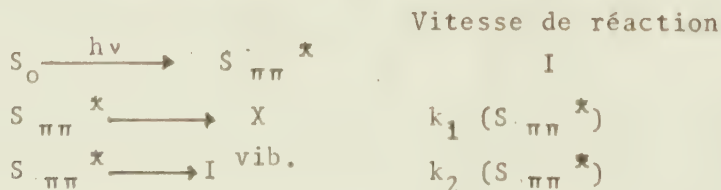
Si on porte $\frac{A_{\text{Phosphorescence}}}{\Phi_{\text{Pyrimidine}}}$ en fonction de la pression p , on doit

obtenir une droite passant par l'origine. La figure 1 montre qu'il en est bien ainsi :

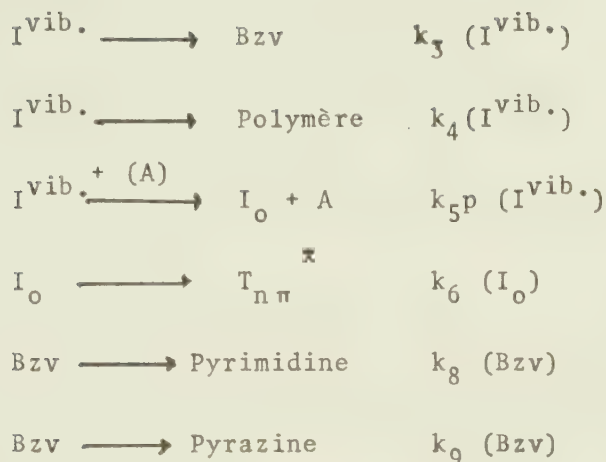


Remarque :

Nous avons délibérément omis de noter dans le mécanisme la réaction de décomposition photochimique de la pyrazine qui conduit au polymère. Nous avons observé expérimentalement que le rendement quantique de formation de polymère diminuait selon la loi de Stern-Volmer, lorsqu'on ajoutait un gaz inerte. On aurait donc pu envisager que le polymère ait le même précurseur que l'isomère. Dans ce cas, le schéma réactionnel serait le suivant :



./



Nous allons montrer que ce schéma ne concorde pas avec les expériences. En appliquant le principe de l'état stationnaire à $S_{n\pi}^*$ $I^{\text{vib.}}$ et Bzv, on obtient :

$$\Phi_{\text{-Pyrazine}} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \frac{k_4 + k_3 \frac{k_8}{k_8 + k_9}}{k_3 + k_4 + k_5 p}$$

$$\Phi_{\text{Pyrimidine}} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \frac{k_8}{k_8 + k_9} \frac{k_3}{k_3 + k_4 + k_5 p}$$

$$\frac{1}{\Phi_{\text{-Pyrazine}}} = \frac{k_1 + k_2}{k_2} \frac{k_3 + k_4 + k_5 p}{k_4 + k_3 \frac{k_8}{k_8 + k_9}} \quad (V)$$

$$\frac{1}{\Phi_{\text{Pyrimidine}}} = \frac{k_1 + k_2}{k_2} \frac{k_3 + k_9}{k_8} \frac{k_3 + k_4 + k_5 p}{k_3} \quad (VI)$$

Les équations (V) et (VI) se traduisent graphiquement par des droites en portant $\frac{1}{\Phi_{\text{-Pyrazine}}}$ et $\frac{1}{\Phi_{\text{Pyrimidine}}}$ en fonction de p ; ce que nous avons observé expérimentalement. (Fig. 11 et 13 Chap. IV)

De ces équations, on peut déduire les rapports R (V) et R(VI) de la pente de la droite de Stern-Volmer à l'ordonnée à l'origine :

$$R(V) = \frac{k_5}{k_3 + k_4} \quad \text{et} \quad R(VI) = \frac{k_5}{k_3 + k_4} \quad \text{c'est-à-dire} \quad R(V) = R(VI)$$

Expérimentalement dans le cas de l'azote employé comme additif, on obtient :

$$R(V) = 1,8 \cdot 10^{-3} \quad \text{et} \quad R(VI) = 8 \cdot 10^{-3}, \quad \text{donc} \quad R(V) \neq R(VI).$$

Il semble donc que le polymère n'est pas formé à partir du même intermédiaire I que l'isomère.

C) Valeurs expérimentales des constantes de vitesse.

Des expressions (III) et (IV) nous pouvons déduire $\frac{k_4}{k_3} = 2 \cdot 10^{-3}$ ainsi que $\frac{k_1 + k_2}{k_2}$ et $\frac{k_8 + k_9}{k_8}$ à condition de connaître $\frac{k_6 + k_7}{k_6}$. Ces

calculs sont basés sur les droites de Stern-Volmer obtenues en présence d'azote.

k_6 et k_7 représentent les constantes de vitesse de réaromatisation du benzvalène en pyrazine et en pyrimidine. On peut admettre que ces deux constantes sont égales, parce que les rendements quantiques d'isomérisation sont sensiblement les mêmes que l'on parte de la pyrazine ou de la pyrimidine excitées au niveau $S_{\pi\pi}^*$. On peut alors accepter pour le rapport $\frac{k_6 + k_7}{k_6} = 2$.

D'après l'ordonnée à l'origine de la droite (III) on en déduit $\frac{k_1 + k_2}{k_2} = 60$.

Pour déterminer $\frac{k_8 + k_9}{k_8}$, il faut connaître la valeur de l'ordonnée à l'origine de la droite (IV) lorsque $\frac{1}{\Phi_p}$ est porté en ordonnée.

Les rendements quantiques de phosphorescence étant très faibles, on ne peut avoir qu'un ordre de grandeur pour la valeur de l'ordonnée à l'origine: $\sim 5.10^3$ à 10^4 . On peut en déduire :

$$\frac{k_8 + k_9}{k_8} = 100 \text{ à } 200.$$

Examinons quels renseignements peuvent apporter ces différentes valeurs :

$$1^\circ) \frac{k_4}{k_3} = 2.10^{-3}$$

La réaction 4 est un processus contrôlé par les collisions. On peut admettre $k_4 = Z a$.

Z étant le nombre de collisions subies par sec. par une molécule de pyrazine.

a étant un facteur compris entre 0 et 1 qui dépend de la nature du gaz ajouté. Ce facteur doit être introduit pour tenir compte du fait que toutes les collisions ne sont pas efficaces. Ce facteur varie donc d'un gaz à l'autre, et doit être d'autant plus grand que le nombre de degré de liberté du composé ajouté est plus grand.

De plus, nous avons écrit la réaction de désactivation vibrationnelle 4 en une seule étape par souci de simplicité. En fait, toute l'énergie en excès ne doit pas être enlevée en une seule collision, mais la réaction 4 doit être en réalité une désactivation en cascade. Le traitement cinétique de la désactivation par collisions en cascade d'une espèce réactive créée photochimiquement, a été traitée par Porter et Connely ⁽¹⁾, dans le cas où l'espèce qui se dissocie est l'état singulet produit par absorption de la lumière. Ces auteurs arrivent à la conclusion que, pour des énergies grandes par rapport à l'énergie nécessaire pour la réaction, les courbes de Stern-Volmer sont concaves vers le haut pour les faibles pressions.

Cet effet est d'autant plus grand que le nombre de collisions nécessaires à la dégradation est plus grand, c'est-à-dire que le gaz utilisé est moins efficace. Cette courbure est difficile à mettre en évidence expérimentalement car aux faibles pressions, la diminution du rendement quantique est de toute façon faible. Si on examine les points expérimentaux de la figure 11 chap. IV, il semble bien qu'on observe une telle concavité en particulier pour He.

$$\text{Si } k_4 = Z a \quad , \quad k_3 = Z a \times 500$$

Z nombre de collisions subies par une molécule de pyrazine en présence d'un gaz étranger M est :

$$Z = n_M \sigma_{PM}^2 \left(8 \pi kT \frac{m_M + m_P}{m_M \cdot m_P} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$Z = \frac{p N_A}{RT} \sigma_{PM}^2 \left(8 \pi RT \frac{M_M + M_P}{M_M \cdot M_P} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$Z = 4,4 \times 10^7 \sigma_{PM}^2 \left(\frac{M_M + M_P}{M_M \cdot M_P} \frac{1}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \times p \text{ (torr)}$$

σ_{PM} = diamètre de collisions = $r_P + r_m$ rayons moléculaires (Å)
 M_P et M_M sont les masses moléculaires respectivement de la pyrazine P et du gaz M.

$$r(\text{pyrazine}) = 2,85 \text{ Å} \quad r(N_2) = 1,57 \text{ Å}$$

Dans le cas de l'azote utilisé comme gaz inerte

$$Z = 1,07 \cdot 10^7 \times p(\text{torr})$$

$$\text{On en déduit : } k_3 \sim 5 \cdot 10^9 a$$

$\frac{1}{k_3}$ représente la durée de vie de $I^{vib.}$, précurseur du benzvalène. Pour que les collisions puissent intervenir pour désactiver $I^{vib.}$, nous avons vu que sa durée de vie devait être $> 10^{-8}$ sec. On en déduit que $\alpha(0,05$ dans le cas de l'azote.

$$2^{\circ}) \quad \frac{k_1 + k_2}{k_2} \approx 60 .$$

Ce rapport indique qu'il existe une réaction 60 fois plus rapide à partir de $S_{\pi\pi}^*$ que le passage vers le précurseur $I^{vib.}$.

$\frac{1}{k_1 + k_2}$ représente d'après notre schéma la durée de vie de l'état $S_{\pi\pi}^*$. Nous avons vu que la durée de vie de $S_{\pi\pi}^*$ devait être $< 10^{-12}$ sec. On peut en déduire que $k_2 < \frac{10^{12}}{60} \ll 1,7 \cdot 10^{10}$.

La réaction 1 inclut tous les processus de désactivation de l'état $S_{\pi\pi}^*$ autres que le passage à l'espèce $I^{vib.}$. Ce peut être la réaction photochimique responsable de la formation du polymère, qui nous l'avons vu, ne doit pas passer par le même intermédiaire que l'isomérisation. Mais cette réaction ne saurait être la seule possible. En effet, nous avons vu que la réaction photochimique de formation du polymère dépend de la pression et que cet effet obéit à la loi de Stern-Volmer. En extrapolant la droite de Stern-Volmer (dans le cas de l'azote) à pression nulle, on obtient une valeur de $\frac{1}{\Phi_{Pol.}} = 17$. Ceci indique que la réaction de polymérisation est

seulement 3 à 4 fois plus rapide que la réaction d'isomérisation.

Il doit donc exister d'autres processus non photochimiques de désactivation de $S_{\pi\pi}^*$ en particulier la conversion interne vers $S_{n\pi}^*$ ou vers S_0 . Selon les différentes théories des transitions non radiatives, la conversion interne $S_{\pi\pi}^* \rightsquigarrow S_{n\pi}^*$ doit être plus rapide que la conversion interne $S_{\pi\pi}^* \rightsquigarrow S_0$ à cause de la différence d'énergie plus faible entre les états mis en jeu dans le premier cas. Si la conversion interne $S_{\pi\pi}^* \rightsquigarrow S_{n\pi}^*$ contrôlait la désactivation de l'état $S_{\pi\pi}^*$; on devrait obtenir le même rendement de fluorescence lorsque la pyrazine est excitée à son niveau $S_{\pi\pi}^*$ ou $S_{n\pi}^*$. Expérimentalement, nous avons

observé que le rendement quantique de fluorescence était environ 10 fois plus faible pour les excitations à 258 nm que pour les excitations à 313 nm. Il doit donc exister d'autres processus de dégradation d'énergie dont on n'a pas mis en évidence l'existence.

$$3^{\circ}) \quad \frac{k_8 + k_9}{k_8} = 100 \text{ à } 200.$$

Ce rapport représente le rapport du nombre d'états triplets $T_n \pi^*$ formés en phase gazeuse au nombre d'états triplets qui émettent. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle qu'on obtient lorsqu'on excite la pyrazine dans sa bande $n \pi^*$ à 313 nm, en admettant pour rendement quantique en état triplet en phase gazeuse, la même valeur que celle qui a été déterminée en solution par Cohen et Goodman.⁽⁹⁾ En effet pour

$\lambda_{exc} = 313 \text{ nm} :$

$$\frac{\Phi_T}{\Phi_P} = \frac{0,3}{1,5 \cdot 10^{-3}} = 200$$

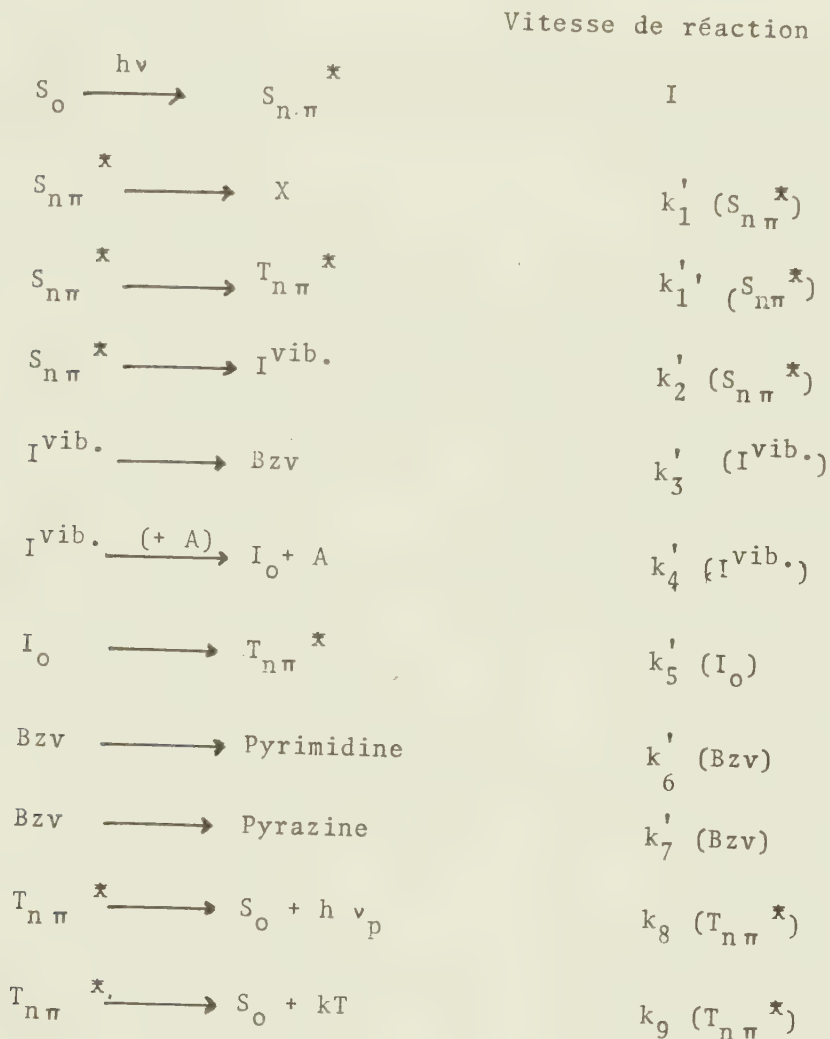
On voit donc que notre schéma réactionnel conduit à des valeurs des constantes de vitesse qui sont en accord avec celles que l'on peut évaluer par ailleurs.

III - EXCITATION AU NIVEAU $S_{n\pi}^*$ ($\lambda > 300 \text{ nm}$).

Dans le cas des irradiations dans la région de 300 nm, le rendement quantique d'isomérisation devient extrêmement faible. On peut se demander si dans ce cas, le mécanisme d'isomérisation est analogue à celui de la bande $\pi \pi^*$ ou s'il est différent?, et pourquoi on observe une telle discontinuité dans les rendements quantiques? Une réponse à ce sujet est d'autant plus difficile que les faibles rendements observés rendent les expériences quantitatives très délicates.

Supposons que le mécanisme soit le même que celui proposé pour les irradiations dans la bande $\pi\pi^*$. Cette hypothèse est plausible car les isomères formés par photolyse des diméthylpyrazines sont identiques pour les excitations au niveau $S_{\pi\pi^*}$ et $S_{n\pi^*}$.

Le schéma cinétique serait alors le suivant :



En appliquant le principe de l'état stationnaire à $S_{n\pi^*}$, $I^{vib.}$ et Bzv , on obtient :

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{Pyrimidine}} &= \frac{k_2'}{k_1' + k_1' + k_2'} \frac{k_6'}{k_6' + k_7'} \frac{k_3'}{k_3' + k_4' p} \\ \frac{1}{\Phi_{\text{Pyrimidine}}} &= \frac{k_1' + k_1' + k_2'}{k_2'} \frac{k_6' + k_7'}{k_6'} \frac{1 + \frac{k_4'}{k_3'} p}{1} \quad (\text{III}') \end{aligned}$$

L'expression (III') exprime que l'inverse du rendement en pyrimidine est fonction linéaire de la pression ; ce qui a été observé expérimentalement (Fig. 12 chap. IV)

1) Comparaison des valeurs de R dans le cas des irradiations aux niveaux $S_{\pi\pi}^*$ et $S_{n\pi}^*$.

Lorsque l'azote est employé comme additif, le rapport R de la pente de la droite de Stern-Volmer à l'ordonnée à l'origine a pour valeur dans le cas des irradiations à $\lambda > 300 \text{ nm}$:

$$R (\text{III}') = \frac{k_4}{k_3} = 4.10^{-2}$$

Rappelons que pour les irradiations dans la bande d'absorption $\pi\pi^*$ à 254 nm et toujours avec l'azote utilisé comme gaz inerte on avait

$$R (\text{III}) = \frac{k_4}{k_3} = 1,8.10^{-3}$$

k_4 et k_4' représentent dans notre hypothèse, la vitesse de désactivation par collisions d'une même espèce "chaude". Elle ne doit pas dépendre de l'énergie de cette espèce. On peut donc admettre $k_4' = k_4$.

En comparant R (III') et R(III) on obtient alors le rapport $\frac{k_3}{k_3'} = 22$. k_3 et k_3' sont les constantes de vitesse de la réaction : $I^{\text{vib}} \xrightarrow{N_2} H_2V$

Si on considère cette réaction d'isomérisation comme une réaction de décomposition unimoléculaire, sa constante de vitesse doit dépendre de l'énergie de I^{vib} . Comme l'énergie de I^{vib} doit être plus grande quand il est formé à partir de $S_{\pi\pi}^*$ que lorsqu'il est formé à partir de $S_{n\pi}^*$, cela pourrait expliquer que la vitesse de réaction est ~ 20 fois plus grande

dans le premier cas que dans le dernier.

Cependant la constante de vitesse d'une réaction unimoléculaire qui s'exprime par la loi d'Arrhénius: $k = \nu e^{-\frac{E}{RT}}$

$$k = \nu e^{-\frac{E}{RT}}$$

et doit donc dépendre de la température. Or, nous n'avons pas observé d'effet de la température sur le rendement quantique d'isomérisation lorsque la pyrazine était irradiée dans la bande $\pi\pi^*$. Par contre, M.P. Pileni⁽²⁾ observe un effet de température lorsque la pyrazine est irradiée dans la bande $n\pi^*$.

Si le rapport $\frac{k_3}{k_2}$ est dû à la différence d'énergie que possède I^{vib} dans le cas des k_3 irradiations à 253,7 nm, ($S_{\pi\pi^*}$) et à $\lambda > 300$ nm ($S_{n\pi^*}$), il faut admettre que lorsque I^{vib} est formé à partir de $S_{n\pi^*}$, il ne possède pas assez d'énergie pour se transformer en benzvalène. Il faut donc lui fournir une énergie supplémentaire. Ceci explique l'effet de température observé pour les irradiations à $\lambda > 300$ nm. Quand I^{vib} est formé à partir de $S_{\pi\pi^*}$, son énergie vibrationnelle en excès est suffisante pour permettre la transformation en benzvalène.

2) Comparaison des rendements quantiques d'isomérisation extrapolés à pression nulle pour les excitations aux niveaux $S_{\pi\pi^*}$ et $S_{n\pi^*}$.

D'après les équations cinétiques qui précèdent :

$$\frac{\Phi_0 \text{ Pyrimidine } (\pi\pi^*)}{\Phi_0 \text{ Pyrimidine } (n\pi^*)} = \frac{\frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot \frac{k_6}{k_6 + k_7}}{\frac{k_2}{k_1 + k'_1 + k_2} \cdot \frac{k_6}{k_6 + k'_7}} = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-5}} = 160$$

Nous avons supposé que l'espèce I était la même dans les deux domaines d'irradiation

$$\text{donc : } \frac{k_6}{k_6 + k_7} = \frac{k'_6}{k_6 + k'_7}$$

De plus $\frac{1}{k_1 + k_2}$ et $\frac{1}{k_1 + k_1' + k_2}$ représentent respectivement les durées de vie $\tau_{\pi\pi}^*$ et $\tau_{n\pi}^*$ des états $S_{\pi\pi}^*$ et $S_{n\pi}^*$.

Nous avons vu précédemment que $\tau_{\pi\pi}^*$ doit être $< 10^{-12}$ sec. et d'après nos expériences de luminescence, $\tau_{n\pi}^*$ serait $\sim 2 \cdot 10^{-10}$ sec. On en déduit :

$$\frac{k_2}{k_1} \geq 8 \cdot 10^3$$

Ce rapport, représente le rapport des constantes de vitesse de réactions $S_{\pi\pi}^* \longrightarrow I^{\text{vib}}$ et $S_{n\pi}^* \longrightarrow I^{\text{vib}}$.

Ce rapport ne peut pas provenir uniquement de la différence d'énergie entre l'état $S_{\pi\pi}^*$ et $S_{n\pi}^*$ et évoque plutôt les rapports de processus permis et interdits par les règles de sélection en spectroscopie. Ainsi, la règle de sélection de symétrie introduit un rapport de probabilité entre un processus permis et un processus interdit de l'ordre de 10^3 . On peut ainsi concevoir que la réaction étudiée est permise ou interdite par symétrie selon que la pyrazine est excitée au niveau $S_{\pi\pi}^*$ et $S_{n\pi}^*$. De telles règles de sélection ont été explicitées par Bryce-Smith et Longuet-Higgins⁽³⁾ dans le cas du benzène comme il a été décrit au chapitre I.

Une deuxième hypothèse possible pour expliquer la grande différence du rendement quantique entre les irradiations à 254 nm et à $\lambda > 300$ nm, est d'envisager que les rapports $\frac{k_6}{k_6 + k_7}$ et $\frac{k_6'}{k_6' + k_7'}$ ne sont pas égaux.

Ceci revient à dire, que notre hypothèse du départ est fausse, c'est-à-dire que l'isomérisation de la pyrazine excitée à l'état $S_{n\pi}^*$ ne se fait pas par passage par le même intermédiaire I^{vib} que l'isomérisation de la pyrazine excitée à l'état $S_{\pi\pi}^*$. Dans ce cas on aboutit à la conclusion que le mécanisme est différent dans les deux domaines d'irradiation.

IV - NATURE DE I.

L'analyse cinétique des résultats expérimentaux concernant la photoisomérisation de la pyrazine excitée à l'état $S_{\pi\pi}^*$ nous a amené à postuler l'existence d'un intermédiaire I excité vibrationnellement qui, d'une part, conduit à la formation du benzvalène et d'autre part, se stabilise sous l'effet des collisions pour conduire à l'état triplet $T_{n\pi}^*$ phosphorescent. Cet intermédiaire I est différent des états singulets $S_{\pi\pi}^*$ et $S_{n\pi}^*$ de durée de vie trop courte pour pouvoir se désactiver par collisions dans le domaine de pression étudié; et il diffère également du benzvalène diazoté qui est supposé être le composé responsable de la transposition intramoléculaire des atomes du cycle. Pour expliquer les effets de la pression, I doit avoir une durée de vie supérieure à 10^{-8} sec.

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées concernant la nature de l'intermédiaire I. Il peut s'agir;

- A/ d'un état excité de la pyrazine non accessible directement
- B/ de l'état électronique fondamental excité vibrationnellement
- C/ d'un biradical précurseur du benzvalène, comme il a été suggéré dans le cas du benzène.

Examinons successivement ces trois possibilités :

A/ I est un état excité de la pyrazine non accessible par absorption directe de la lumière.

On sait d'après les données spectroscopiques (Chap.II) qu'il existe 2 états triplets susceptibles d'être formés par croisement intersystème à partir des états singulets $S_{\pi\pi}^*$ et $S_{n\pi}^*$.

a) L'état triplet le plus bas en énergie est l'état triplet $T_{n\pi}^*$ ($^3B_{3u}$) responsable de la phosphorescence. Il peut être formé par excitation à 313 nm de la pyrazine en phase gazeuse et sa durée de vie réelle dans ces conditions doit être suffisamment longue pour permettre aux collisions d'entrer en jeu. (Nous l'avons estimé à $\sim 10^{-4}$ sec.)

L'augmentation de la phosphorescence avec des pressions croissantes de gaz étrangers lorsque la pyrazine est excitée à 258 nm, semblerait bien s'interpréter par un processus de relaxation vibrationnelle de l'état triplet excité en vibration. L'interprétation la plus simple de nos résultats expérimentaux et de notre analyse cinétique, serait d'identifier l'état $T_{n\pi}^*$ à $T_{n\pi}^*$ vib. Le fait que l'énergie d'activation de l'isomérisation thermique (80 Kcal/mole) soit du même ordre de grandeur que l'énergie de l'état triplet $T_{n\pi}^*$ (77 Kcal/mole) est une indication supplémentaire en faveur de cette hypothèse. Une énergie supplémentaire à l'énergie de l'état triplet serait nécessaire pour passer de cet état au benzvalène. lorsque $T_{n\pi}^*$ ne possède pas cette énergie en excès, c'est-à-dire lorsqu'il est désactivé dans ses niveaux vibrationnels les plus bas, il se désactive soit par émission de phosphorescence, soit par transition non radiative vers l'état fondamental.

Mais alors comment peut-on expliquer que le rendement quantique d'isomérisation soit environ 100 fois plus faible lorsque'on excite la pyrazine au niveau $S_{n\pi}^*$ que lorsqu'on excite au niveau $S_{\pi\pi}^*$? Cette différence dans les rendements quantiques à 313 et à 254 nm, se traduit par une vitesse de passage $S_{\pi\pi}^* \xrightarrow{\quad} T_{n\pi}^* \sim 8 \times 10^3$ fois plus rapide que la vitesse de passage $S_{n\pi}^* \xrightarrow{\quad} T_{n\pi}^*$. Nous savons (Chap.II) que le couplage spin-orbite entre états $\pi\pi^*$ et $n\pi^*$ est très important (100 à 1000 fois plus grand qu'entre états $n\pi^*$). Ainsi l'état $T_{n\pi}^* (^3B_{3u})$ se mélange par couplage spin-orbite avec les états singulets $S_{\pi\pi}^* (^1B_{1u})$ et $(^1B_{2u})$. Sidman (4) avait calculé que l'état $(^1B_{1u})$ était le principal état responsable de la perturbation. Cependant, El Sayed (5) a récemment déterminé le rapport de la perturbation introduite par le couplage spin-orbite entre l'état triplet $T_{n\pi}^* (^3B_{3u})$ et les états singulets $S_{\pi\pi}^* (^1B_{1u})$ et $(^1B_{2u})$:

$$\frac{\left\langle ^3B_{3u} (n\pi^*) (H_{SO}) ^1B_{1u} (\pi\pi^*) \right\rangle}{\left\langle ^3B_{3u} (n\pi^*) (H_{SO}) ^1B_{2u} (\pi\pi^*) \right\rangle} = 4,5$$

Le couplage spin-orbite entre l'état triplet $T_{n\pi}^*$ et l'état singulet $S_{\pi\pi}^*$ atteint par irradiation à 258 nm $(^1B_{2u})$ est donc important et pourrait expliquer en partie la différence des rendements quantiques.

Néanmoins, un certain nombre de données sont en contradiction avec l'intervention de l'état triplet $T_{n\pi}^*$, tout au moins dans ses niveaux vibrationnels les plus bas comme intermédiaire de la photoisomérisation. Ainsi, la phosphorescence de la pyrazine en phase gazeuse est éteinte en présence d'oxygène, tandis que l'isomérisation est peu influencée par la présence d'une quantité identique d'oxygène. De plus, des expériences qui avaient pour but de sensibiliser (mélange benzène-pyrazine) ou d'éteindre (pyrazine-2-butène) l'état triplet $T_{n\pi}^*$ de la pyrazine par transfert d'énergie triplet-triplet, ont été négatives et semblent également exclure la participation de cet état dans l'isomérisation de la pyrazine.

b) Le deuxième état triplet serait un état triplet $T_{\pi\pi}^*$ ($^3B_{1u}$?). Son énergie a été déterminée par le calcul mais il n'a jamais été mis en évidence expérimentalement.

Il existe cependant, plusieurs indications expérimentales de l'existence de cet état triplet :

- d'une part, El-Sayed⁽⁴⁾ attribue la grande facilité de croisement intersystème dans les diazines à la présence d'un état triplet $T_{\pi\pi}^*$ situé entre l'état $S_{n\pi}^*$ ($^1B_{3u}$) et l'état triplet $T_{n\pi}^*$ ($^3B_{3u}$)

- d'autre part, selon Hochstrasser et Marzacco⁽⁷⁾, la diminution de la structure du spectre d'absorption singulet-triplet, $^3B_{3u} \leftarrow ^1A_g$ vers les courtes longueurs d'onde dans le cristal de pyrazine à 4,2 °K révèle un couplage vibronique entre l'état triplet $T_{n\pi}^*$ et un état triplet d'énergie supérieure qui pourrait être l'état triplet $T_{\pi\pi}^*$.

Il semble donc, que s'il existe, l'état triplet $T_{\pi\pi}^*$ doit être formé plus facilement à partir de l'état singulet $S_{n\pi}^*$ qu'à partir de l'état singulet $S_{\pi\pi}^*$. Ceci est en contradiction avec le fait que le rendement quantique d'isomérisation est plus grand par excitation du niveau $S_{\pi\pi}^*$ que par excitation du niveau $S_{n\pi}^*$. De plus, la durée de vie de l'état triplet $T_{\pi\pi}^*$ est certainement très courte, car la conversion interne $T_{\pi\pi}^* \rightarrow T_{n\pi}^*$ doit être très rapide, comme semble l'indiquer l'élargissement des bandes du spectre d'absorption singulet-triplet $^3B_{3u} \leftarrow ^1A_g$ vers les courtes longueurs d'onde⁽⁷⁾. Il semble donc peu probable que l'effet des collisions puisse avoir lieu sur cet état.

c) Il existe une autre possibilité d'envisager I comme un état électronique excité de la pyrazine non accessible directement. Selon certains auteurs (8), il existe en effet un état $S_n \pi^*$, ${}^1B_{2g}$, d'énergie légèrement inférieure à l'état $S_n \pi^*$ permis, ${}^1B_{3u}$. Cohen et Goodman (9) lui attribuent une durée de vie de 10^{-1} à 10^{-2} sec. Cependant nous avons indiqué au chap. II que l'énergie de cet état ${}^1B_{2g}$ était controversée et que les calculs les plus récents (10) le situaient à une énergie très supérieure à celle de l'état $S_n \pi^*$ permis.

d) Enfin, il est possible qu'il existe un troisième état triplet d'énergie supérieure à celle des états triplets précédemment considérés et qui pourrait correspondre à l'état singulet ${}^1B_{2g}$ interdit dont nous venons de parler. Cet état pourrait se former soit pour des raisons énergétiques, soit pour des raisons de couplage spin-orbite, plus facilement à partir de l'état singulet $S_{\pi\pi}^*$ qu'à partir de l'état singulet $S_n \pi^*$. Toutefois cet état étant totalement hypothétique, nous ne pouvons pas en l'absence de nouvelles données lui attribuer un rôle dans l'isomérisation photochimique de la pyrazine.

B/ I est l'état fondamental excité en vibration.

Un tel intermédiaire a été envisagé au courant de ce travail et nous avait conduit à étudier la décomposition thermique de la pyrazine. Nous avons vu que l'isomérisation était possible par activation thermique de la pyrazine. (Chap. V).

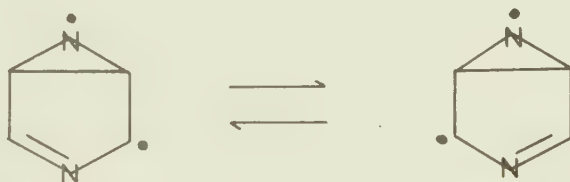
Toutefois, un certain nombre d'arguments qui ont été exposés au Chapitre V, ont fait douter de la possibilité d'identifier $I^{vib.}$ à $S_o^{vib.}$. Ainsi les produits de décomposition thermique et photochimique ne sont pas identiques. De plus, Crow et Wenstrup (11) ont suggéré que dans le cas de l'isomérisation thermique, il pourrait s'agir d'une recombinaison de fragments résultant de la décomposition. Quoique ceci nous paraisse peu probable, nous ne voyons aucun argument décisif permettant d'éliminer cette hypothèse.

Enfin, lors de la photolyse, l'état fondamental excité en vibration peut être formé par conversion interne à partir de $S_{\pi\pi}^*$ ou à partir de $S_{n\pi}^*$. Les théories des transitions non radiatives prévoient en première approximation que la probabilité de conversion interne diminue quand la différence d'énergie entre les états mis en jeu augmente. La conversion interne $S_{\pi\pi}^* \xrightarrow{\text{vib.}} S_{\pi\pi}^{\text{vib.}}$ doit donc être moins probable que la conversion interne $S_{n\pi}^* \xrightarrow{\text{vib.}} S_{n\pi}^{\text{vib.}}$. Ceci n'est pas en accord avec le fait que le rendement quantique d'isomérisation est plus grand pour les excitations au niveau $S_{\pi\pi}^*$ que pour les excitations au niveau $S_{n\pi}^*$.

C/ I est une nouvelle espèce chimique instable.

Un précurseur du benzvalène a été postulé dans le cas de la photolyse du benzène à 253,7 nm: c'est le bicyclohexénylène⁽³⁾. Ce biradical serait responsable de la formation du fulvène et des cycloadditions des oléfines sur le benzène en position 1-3.

On peut envisager dans le cas de la pyrazine un biradical analogue :



Voyons maintenant comment un tel biradical peut expliquer

a) l'augmentation de la phosphorescence de la pyrazine avec la pression de gaz étranger

b) la différence de rendement quantique d'isomérisation entre les excitations aux niveaux $S_{\pi\pi}^*$ et $S_{n\pi}^*$.

Si I est le biradical (1), il doit exister dans son état fondamental sous deux formes en équilibre : soit sous la forme triplet (2 spins parallèles), soit sous la forme singulet (2 spins anti-parallèles).

D'après l'analyse cinétique qui précède, I est formé dans un état vibrationnel excité et se stabilise sous l'effet de la pression. Pour respecter la règle de conservation du spin, le biradical doit être formé dans l'état singulet à partir de l'état $S_{\pi\pi}^*$. Il est possible que l'effet des collisions favorise la formation de la forme triplet. Un tel effet a été observé dans le cas du biradical méthylène CH_2 ⁽¹²⁾. Cette forme triplet pourrait alors se convertir dans l'état triplet $T_{n\pi}^*$ de la pyrazine responsable de la phosphorescence. Ceci suppose que l'énergie de ce biradical à l'état fondamental est supérieur à 77 Kcal/mole, énergie de l'état triplet phosphorescent.

La différence des rendements quantiques d'isomérisation entre 253,7 et 313 nm s'expliquerait par des raisons de symétrie comme il a été fait pour le benzène par Bryce-Smith et Longuet-Higgins ⁽³⁾. Malheureusement, l'application dans notre cas de la théorie de Bryce-Smith et Longuet-Higgins est compliquée par la présence dans le cycle de 2 atomes d'azote. La description et la détermination de l'énergie des orbitales ne peut pas se faire simplement par la méthode de Huckel pour les électrons π et par simple combinaison linéaire des deux orbitales n (comme il a été démontré par Clémenti ⁽¹⁰⁾ et demande un calcul plus avancé.

Une autre façon de considérer le problème est d'envisager la réaction de passage de $S_{\pi\pi}^*$ ou $S_{n\pi}^*$ à I^{vib} comme une transition non radiative. I étant un isomère de la pyrazine de géométrie différente on se trouve donc sur la même surface de potentiel que l'état fondamental de la pyrazine de géométrie sensiblement hexagonale.

Les dernières théories des transitions non radiatives ⁽¹⁴⁾ prédisent que la constante de vitesse de ces processus fait intervenir deux facteurs qui dépendent de la différence d'énergie entre les deux états mis en jeu et qui varient en sens inverse l'un de l'autre. Ce sont :

- le facteur de Franck-Condon qui représente le recouvrement vibrationnel et qui diminue lorsque la différence d'énergie entre les deux états augmente.

- La densité d'états vibrationnels de I dans notre cas au voisinage de $S_{\pi\pi}^*$ et de $S_{n\pi}^*$.

Il est évident que si I a une énergie > 77 Kcal/mole, la densité d'états vibrationnels au voisinage de $S_{n\pi}^*$ sera plus faible qu'au voisinage de $S_{\pi\pi}^*$.

Le premier facteur expliquerait pourquoi la transition de $S_{\pi\pi}^*$ ou $S_{n\pi}^*$ serait plus facile vers I que vers S_0 (état fondamental). Le deuxième facteur serait prédominant pour comprendre la plus grande vitesse de passage de $S_{\pi\pi}^*$ vers I que de $S_{n\pi}^*$ vers I.

Malheureusement, nous n'avons expérimentalement aucune indication qu'un tel biradical existe dans notre cas. Les réactions de cycloaddition avec les oléfines n'ont pas conduit à l'identification de composés d'addition en 1,3, et des essais pour mettre en évidence par photolyse éclair, une espèce de courte durée de vie se sont révélés infructueux.

En conclusion, les données expérimentales ne nous permettent pas d'opter avec certitude pour une hypothèse entre les différents cas considérés. Les hypothèses Aa (I^{vib} est l'état triplet excité en vibration $T_{n\pi}^{vib}$) et C (I^{vib} est un biradical excité en vibration) nous paraissent les plus plausibles. Des expériences de photolyse-éclair et de radiolyse pulsée à la nanoseconde actuellement en cours au laboratoire, pourraient nous permettre de décider entre ces deux possibilités. En attendant ces nouvelles informations, il est plus satisfaisant de souscrire à l'hypothèse Aa qui explique le plus simplement nos résultats et ne nous oblige pas à introduire une espèce hypothétique dans le mécanisme. Ceci implique que le processus d'extinction par l'oxygène de l'état triplet très excité en vibration est plus lent que sa relaxation vibrationnelle.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII

- (1) G.B. PORTER et B.T. CONNELLY - J. Chem. Phys. 33 81 (1960)
- (2) M.P. PILENI - Thèse de spécialité - ORSAY (1969)
- (3) D. BRYCE-SMITH et H.C. HONGUET-HIGGINS - Chem.Comm 593 (1966)
- (4) J.W. SIDMAN - J. Mole Spectroscopy 2 333 (1958)
- (5) M.A. EL SAYED dans Molecular Luminescence - p. 715 EC LIM Ed. Benjamin 1969
- (6) M.A. EL SAYED - J. Chem.Phys 10 573 (1962)
- (7) R.M. HOCHSTRASSER et C.MARZACCO- J. Chem Phys. 46 713 (1967)
- (8) M.A. EL SAYED et G.W. ROBINSON - Mol Phys. 4 273 (1961)
- (9) B.J. COHEN et L. GOODMAN - J. Chem Phys. 46, 713,(1967)
- (10) E. CLEMENTI - J. Chem. Phys. 46 4637, (1967)
- (11) W.D. CROW et C.WENTRUP - Tetrahedron Letters 3115 (1968)
- (12) F.L. DUNCAN et R.J. CVETANOVIC - J. Amer. Chem. Soc. 84 3593 (1962)
- (13) J. JORTNER et M. BIXON - J. Chem Phys 48 715 (1968)

C O N C L U S I O N

Le présent travail avait pour but :

- 1°) la mise en évidence d'une phototransposition d'atomes du cycle dans les diazines.
- 2°) l'étude du mécanisme de cette réaction
- 3°) la détermination de l'importance de ce processus dans la désactivation des états électroniques excités.

On a montré sans ambiguïté l'isomérisation de la pyrazine en pyrimidine et de la pyrimidine en pyrazine.

L'étude des effets de longueur d'onde et de pression prouve que la réaction se fait plus facilement à partir du deuxième état singulet excité $S \pi\pi^*$ et qu'elle entre en compétition avec la désactivation par collision d'une espèce excitée vibrationnellement (qui pourrait être l'état triplet $T_n \pi^*$ excité en vibration).

La faible valeur du rendement quantique d'isomérisation (de l'ordre de 10^{-2}) montre que la formation photochimique d'isomère instable n'est pas seule responsable de la dégradation de l'énergie absorbée.

De plus, la somme des rendements quantiques déterminés expérimentalement - à savoir, $\Phi_F + \Phi_P + \Phi_{\text{Polymère}} + \Phi_{\text{Isomère}}$ - est très inférieure à 1, aussi bien dans le cas d'une excitation au niveau $S_n \pi^*$ qu'au niveau $S \pi\pi^*$. Il en ressort que les processus photophysiques de conversion interne et de croisement intersystème doivent être prédominants, et un complément précieux à ce travail serait la détermination du rendement en états triplets formés en phase gazeuse.

Nous pensons aussi qu'une même étude menée à des longueurs d'onde plus courtes (~ 185 nm) qui portent les molécules de diazines dans les niveaux $S \pi\pi^*$ supérieurs, analogues aux états $^1E_{2g}$ et $^1E_{1u}$ du benzène serait souhaitable. Des prédictions théoriques laissent en effet penser que dans ce cas, la formation de benzène de Dewar et de prismane serait possible ⁽¹⁾ et que l'on pourrait ainsi observer l'isomérisation résultant de la transposition 1,3 qui ne se produit pas par irradiation à 253,7 nm.

Enfin, l'extension de ce travail à d'autres composés hétérocycliques nous permettrait d'étudier l'influence de la position relative des niveaux singulets et triplets $\pi\pi^*$ et $n\pi^*$. Dans cette optique, le choix de la pyridazine - isomère de la pyrazine et de la pyrimidine - semble intéressant. Son spectre électronique montre que l'état $S_{n\pi}^*$ est plus bas en énergie que pour les deux autres diazines et que l'état triplet $T \pi\pi^*$ a une énergie supérieure à celle de l'état $S_{n\pi}^*$. En effet des expériences préliminaires sur la pyridazine nous ont permis de constater la formation simultanée de pyrazine et de pyrimidine, ce qui laisse supposer, dans ce cas, un mécanisme différent de celui que nous avons étudié ici.

(1) - R. HOFFMANN et R.B. WOODWARD - Acc. Chem. Res. 1, 17 (1968)

